

ADSORPTIOPROSESSIEN DYNAAMINEN MALLINTAMINEN KIINTOPETIKOLONNEISSA

Mikael Manninen

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2020

SYMBOLILUETTELO

A_B	<i>Pedin poikkileikkauksen pinta – ala (m^2)</i>
a_N	<i>MDR – mallin vakio</i>
b_{BET}	<i>BET – isotermin vakio</i>
b_N	<i>MDR – mallin vakio ($= \frac{q_0 m_{ads}}{C_0}$) ($cm^3$)</i>
b_L	<i>Langmuirin isotermin vakio (cm^3/mg)</i>
C	<i>Adsorbaatin konsentraatio nestefaasissa (mg/cm^3)</i>
C_0	<i>Adsorbaatin konsentraatio kolonnin syötevirrassa (mg/cm^3)</i>
C_{eq}	<i>Adsorbaatin tasapainokonsentraatio nestefaasissa (mg/cm^3)</i>
c_i^α	<i>Komponentin i konsentraatio faasissa α (mol/l)</i>
C_s	<i>Adsorbaatin kyllästyskonsentraatio (mg/cm^3)</i>
D_L	<i>Dif fuusiovakio aksiaaliselle dispersiolle (cm^2/s)</i>
$EBCT$	<i>Tyhjän pedin viipymäaika (empty bed contact time)(s)</i>
ΔH_{des}	<i>Desorption entalpia (J/mol)</i>
h	<i>Pedin korkeus (cm)</i>
K_F	<i>Freundlichin isotermin vakio (mg/g)</i>
k_1, k_2	<i>Nopeusvakioita (yksikkö riippuu kertaluvusta)</i>
k_{BA}	<i>Bohart – Adamsin mallin vakio ($cm^3/(mg * s)$)</i>
k_C	<i>Clarkin mallin vakio ($1/s$)</i>
k_T	<i>Thomaksen mallin vakio ($cm^3/(mg * s)$)</i>
k_{YN}	<i>Yoon – Nelsonin mallin vakio ($1/s$)</i>
m_{ads}	<i>Adsorbentin massa (g)</i>
N_0	<i>Pedin adsorptiokapasiteetti tilavuusyksikköä kohden (mg/cm^3)</i>
n	<i>Ainemäärä tai Freundlichin adsorptioisotermin vakio</i>
n_i^σ	<i>Komponentin i ainemäärä rajapintafaasissa (mol)</i>
Q	<i>Tilavuusvirtausnopeus (cm^3/s)</i>
q	<i>Adsorbaatin pitoisuus rajapintafaasissa (mg/g)</i>

q_0	<i>Saturaatioadsorptiokapasiteetti (mg/g)</i>
q_{eq}	<i>Adsorptiokapasiteetti tasapainossa (mg/g)</i>
q_{exp}	<i>Kokeellinen saturaatioadsorptiokapasiteetti (mg/g)</i>
q_m	<i>Yhden kerroksen adsorptiokapasiteetti (mg/g)</i>
\bar{q}	<i>Adsorbenttipartikkelien keskimääräinen adsorptiokapasiteetti (mg/g)</i>
R	<i>Kaasuvakio (J/(mol * K))</i>
T	<i>Lämpötila (K)</i>
t_b, t_s	<i>Läpäisy-, ja saturaatio ajanhetket (s)</i>
t_r	<i>Tehollinen viipymäaika (s)</i>
u_F	<i>Interstitiaalinen virtausnopeus (cm/s)</i>
V_{ads}, V_B	<i>Adsorbentin ja pedin tilavuudet (cm³)</i>
$V^\alpha, V^\beta, V^\sigma$	<i>Neste-, kiinteä – ja rajapintafaasien tilavuudet (cm³)</i>
v_F	<i>Superfisiaalinen eli ulkoinen virtausnopeus (cm/s)</i>
v_{MTZ}	<i>Massansiirtoalueen etenemisnopeus (cm/s)</i>
z	<i>Etäisyys kolonnin syötepestästä (cm)</i>
Γ_i	<i>Komponentin i adsorptio (mol/m²)</i>
Γ_i^X	<i>Komponentin i suhteellinen adsorptio komponentin X suhteen (mol/m²)</i>
β	<i>Ulkoista diffuusiota kuvaava aineensiirtovakio (1/s)</i>
ε_B	<i>Pedin huokoisuus</i>
ρ_a, ρ_B	<i>Adsorbentin ja pedin tiheydet (g/cm³)</i>
τ	<i>Ajanhetki, jolla $\frac{c}{c_0} = 0,5$ (s)</i>

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. ADSORPTION TEORIAA	3
2.1. Adsorptiosta yleisesti	3
2.1.1. Adsorptio ilmiönä ja termodynaaminen perusta	3
2.1.2. Adsorptioisotermit	6
2.1.3. Adsorption kinetiikkaa	9
2.2. Adsorptio kiintopetikelonissa	10
2.2.1. Periaate	10
2.2.2. Keskeiset prosessimuuttujat	14
2.2.3. Läpäisykuvaajat ja niiden tulkinta	15
2.3. Läpäisykuvaajien dynaaminen mallintaminen kiintopetikelonneissa	16
2.3.1. Taustaa	16
2.3.2. Thomaksen malli	18
2.3.3. Bohart-Adamsin malli	20
2.3.4. BDST-malli	22
2.3.5. Yoon-Nelsonin malli	23
2.3.6. Clarkin malli	23
2.3.7. Wolborskan malli	25
2.3.8. MDR-malli	26
3. KOLONNIKOKEET JA MALLIEN SOVELTAMINEN KÄYTÄNTÖÖN	28
3.1. Laboratoriomittakaavan kokeet	28
3.1.1. Tyypilliset koejärjestelyt ja käytänteet	28
3.1.2. Mallien soveltaminen käytännössä	33
4. YHTEENVETO	37
5. VIITTEET	39

1. JOHDANTO

Teollisen mittakaavan adsorptioprosessit toteutetaan tyypillisesti kiintopetikolonneissa, sillä näin prosessista voidaan helposti suunnitella jatkuvatoiminen. Operointitapa on myös kustannus- ja energiatehokas keino saavuttaa erittäin alhaisia epäpuhtauksien pitoisuuksia käsiteltävässä virrassa. Prosessi on peruseräprosessilta yksinkertainen, mutta lähemmin tarkasteltuna käy ilmi, että sen tilan ja rakenteen optimointiin vaaditaan hyvinkin kattavaa prosessisuunnittelua. Keskeinen osa sitä on prosessia kuvaavan dynaamisen matemaattisen mallin laatiminen, jonka pohjalta kolonnissa eri ajanhetkillä vallitsevat adsorbaattien konsentraatioprofiilit saadaan selville. Tätä tietoa tarvitaan, jotta esimerkiksi tietyn effluentin adsorbaattipitoisuuden saavuttamiseen kuluvaa aikaa voidaan riittävällä tarkkuudella ennustaa. Yleensä alustava malli laaditaan ja validoidaan laboratoriomittakaavan kokeiden pohjalta, ja mallia voidaan sitten käyttää suuntaa antavana apuna esimerkiksi prosessin mitoituksessa.

Lähtökohtana kiintopetikolonneissa tapahtuvien prosessien dynaamisessa mallintamisessa toimivat differentiaaliset ainetaseyhtälöt, joiden ratkaisusta voidaan saada tietoa adsorbaatteihin liittyvien konsentraatioprofiilien muodosta ja etenemisestä kolonnissa niin kutsutun läpäisykuvaajan muodossa. Ongelmana tosin on, että adsorption taustalla olevien mekanismien suuresta määrästä ja monimutkaisuudesta johtuen, ei yleistä analyyttistä ratkaisua ainetaseyhtälöille useimmiten voida löytää. Varsinkin, jos adsorbaatteja on useita, menee ratkaisujen löytäminen numeerisestikin nopeasti käytännön kannalta mahdottomaksi tai vähintäänkin epäkäytännölliseksi. Vaihtoehtona differentiaalisen ainetaseen suoralle soveltamiselle on erilaisten empiiristen ja semi-empiiristen mallien käyttö. Tällaisten mallien yhtälöt ovat tyypillisesti tilannetta yksinkertaistavien oletuksien avulla laadittujen ainetaseyhtälöiden analyyttisiä ratkaisuja. Mallien yhtälöitä voidaan usein käyttää sellaisenaan, ja niiden soveltuvuutta jonkin todellisen systeemin kuvaamiseen voidaan tutkia suoraviivaisesti lineaarisen tai epälineaarisen regressioanalyysin avulla.

Tutkielman tarkoituksena on esitellä ja vertailla viimeaikaisen kirjallisuuden pohjalta kiintopetikolonneissa tapahtuvien adsorptioprosessien kuvaamiseen käytettyjä empiirisiä ja semi-empiirisiä malleja. Jokaisen mallin osalta käydään läpi mallin teoreettisia taustoja ja rajoituksia sekä puretaan hieman niiden sisältöä. Lisäksi käsitellään adsorption teoriaa yleisesti ja luodaan

viimeaikaiseen kirjallisuuteen pohjautuen lyhyt katsaus kolonnikokeiden tyypillisiin koejärjestelyihin sekä mallien soveltamiseen käytännössä. Huomiota kiinnitetään myös kirjallisuudessa yleisesti esiintyviin epäkohtiin käsiteltävien mallien käyttöön liittyen.

2. ADSORPTION TEORIAA

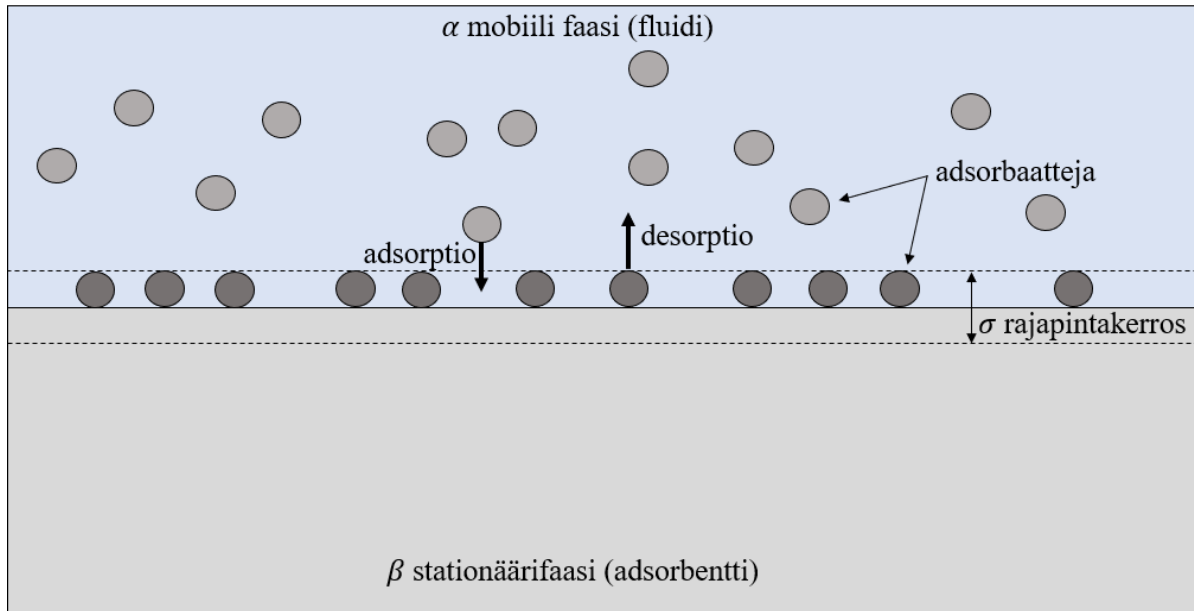
2.1. Adsorptiosta yleisesti

Tässä osiossa kuvataan adsorptiota ilmiölähtöisesti ja luodaan lyhyt katsaus adsorption termodynamiikkaan ja kinetiikkaan. Vaikka tämän työn fokuksena ovatkin kiintopetikelonniin dynaamiset adsorptiomallit, nekin perustuvat suurilta osin tässä osiossa esitetyille periaatteille, joten näiden periaatteiden käsittely olennaisimmilta osiltaan on tarpeen.

2.1.1. Adsorptio ilmiönä ja termodynaaminen perusta

Termillä adsorptio tarkoitetaan yleisesti liuenneiden kemiallisten spesiesten rikastumista kahden faasin rajapinnalle ajateltuun ohueen rajapintakerrokseen.^{1, 2} Kuten kaikkia fysikaalisia ja kemiallisia ilmiöitä, adsorptiota ajaa systeemin pyrkimys Gibbsin energian minimiin.

Tarkastellaan kahden faasin systeemiä, jossa toinen on homogeeninen mobiili faasi (fluidi), ja toinen homogeeninen kiinteä faasi (kuva 1). Faasien rajapinnassa olevien molekyylien ympäristö on epähomogeeninen, toisin kuin yhdisteiden bulkissa, joissa yksittäiseen molekyyliin eri suunnista vaikuttavat voimat kumoavat toisensa. Tästä johtuen faasien rajapinnassa sijaitseviin molekyyliin muodostuu dipolimomentti, mikä saa mobiiliin faasiin liuenneita molekyyliä hakeutumaan faasien väliseen rajapintakerrokseen. Tällöin rajapintakerros rikastuu näistä molekyyleistä. Kiinnittyvää molekyyliä tai atomia kutsutaan adsorbaatiksi ja ainetta, jonka pintaan kiinnittyminen tapahtuu adsorbentiksi. Adsorptiossa sitoutuminen tapahtuu yleensä heikkojen van der Waals-voimien välityksellä, mutta myös kovalenttinen sitoutuminen on mahdollista, jolloin ilmiöstä tosin käytetään usein nimitystä kemisorptio. Fysikaalisen adsorption entalpiamuutos on tyypillisesti alle 50 kJ/mol, kun taas kemisorptiossa entalpiamuutos on luonnollisesti paljon suurempi. Tarkkaa rajaa fysikaalisen adsorption ja kemisorption välille ei voida kuitenkaan aivan täsmällisesti määritellä.²



Kuva 1. Adsorption peruskäsitteitä.

Tarkastellaan kuvan 1 mukaista systeemiä. Systeemi voidaan jakaa kolmeen faasiin α (mobiili faasi), β (stationäärifaasi) ja σ (rajapintafaasi). Tällöin mielivaltainen systeemiä kuvaava ekstensiivisuure B (kuten G , S , H , n_i), voidaan jakaa kolmeen komponenttiin yhtälön (1) mukaisesti. Olkoon systeemin tilavuus V ja b suuretta B vastaava intensiivisuure ($b = B/V$).¹ Lisäksi voidaan siis kirjoittaa

$$B = B^\alpha + B^\beta + B^\sigma. \quad (1)$$

On olemassa kaksi erilaista lähtökohtaa, joiden avulla ekstensiivisuureen jako komponentteihin voidaan tehdä. Ensimmäinen tapa on asettaa rajapinnan paksuus äärelliseksi niin, että näiden rajojen ulkopuolella faasien α ja β ominaisuudet ovat vakioita, jolloin kaikki systeemin intensiivisuuksia kuvaavat funktiot ovat vakioita näiden faasien alueilla. Intensiivisuuksia kuvaavat funktiot ovat jatkuvia kaikkialla systeemissä, joten rajapintafaasin σ alueella tapahtuu jatkuva liukuma puhtaiden faasien intensiivisuuksien arvojen välillä (kuva 2a).¹

Toinen vaihtoehto on käyttää Gibbsin 1800-luvulla kehittämää ylijäämäfunktioihin perustuvaa lähtökohtaa, joka edelleen toimii perustana miltei kaikelle nykypäivän rajapintailmiöihin liittyvälle termodynamiikalle.¹ Tässä lähestymistavassa vertailukohdaksi oletetaan hypoteettinen ideaalisysteemi, jossa rajapintakerros σ on äärettömän ohut, ja että faasien α ja β ominaisuudet ovat vakioita aivan rajapinnalle asti¹. Tällöin rajapinnalla täytyy sijaita epäjatkuvuuskohta systeemin suureita kuvaaville funktioille (kuva 2b). Täten ekstensiivisuureen B erotus todellisen

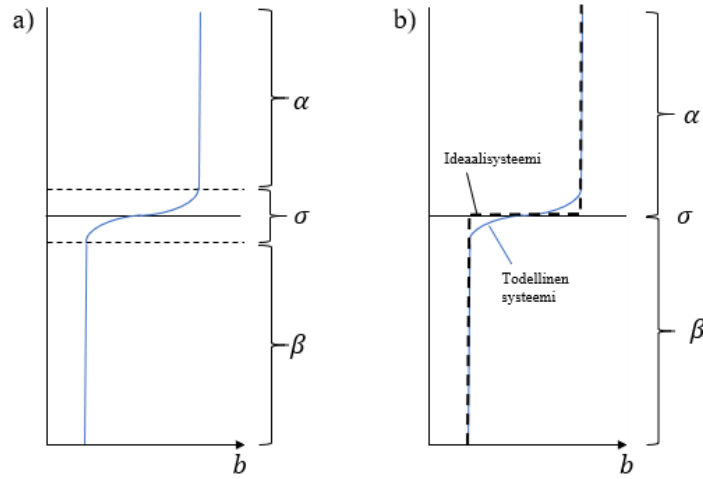
systeemin ja ideaalisysteemin välillä vastaa yhtälössä (1) arvoa B^σ . Lisäksi, koska ideaalisysteemissä $V^\sigma = 0$, niin ideaalisysteemin tilavuudelle V on voimassa yhtälö

$$V = V^\alpha + V^\beta. \quad (2)$$

Tällöin

$$B_{ideaali} = b^\alpha V^\alpha + b^\beta V^\beta, \quad (3)$$

$$B^\sigma = B_{todellinen} - (b^\alpha V^\alpha + b^\beta V^\beta). \quad (4)$$



Kuva 2. Rajapinta-faasiin- ja ylijäämäfunktioihin perustuvien lähtökohtien erot havainnollistettuna. Kuvaajat kuvaavat intensiivisuureen b arvoa systeemissä. Kuvan b) musta katkoviiva kuvaa ideaalisysteemiä ja sininen todellista.

Komponentin i ainemäärää rajapinta-faasissa pinta-alayksikköä kohden kutsutaan komponentin i adsorptioksi (Γ_i), joka määritellään yhtälöllä (5). Ainemäärä n_i^σ saadaan yhtälön (4) mukaisesti asettamalla b :n paikalle komponentin konsentraatio c_i .¹

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (5)$$

Koska n_i^σ :n arvo riippuu siitä, mihin hypoteettinen rajapinta ideaalisysteemissä asetetaan, tarvitaan yhdenmukainen käytäntö sen asettamisesta. Perinteisen Gibbsin konvention mukaan systeemin pääkomponentille X , $\Gamma_X = 0$. Ehkä täsmällisempi tapa on kuitenkin käyttää suhteellisen adsorption käsitettä, jossa käytetään yhtälön (5) sijaan komponentin i suhteellista adsorptiota toisen komponentin X suhteen, merkitään (Γ_i^X). Tämä suure saadaan yhtälöllä (6) ja ei riipu siitä, mihin

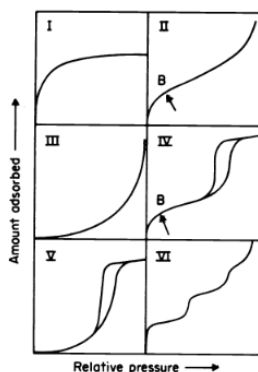
rajapinta asetetaan. Yhtälön (6) johtamista ei ole tarpeellista käsitellä tässä yhteydessä, yksityiskohtiin voi halutessaan tutustua viitatusa kirjallisuudesta.¹

$$\Gamma_i^X = \Gamma_i - \Gamma_X \left(\frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_X^\alpha - c_X^\beta} \right) \quad (6)$$

Komponentin i adsorption (Γ_i) riippuvuutta komponentin i pitoisuudesta mobiilissa faasissa α vakiolämpötilassa kuvataan adsorptioisotermeillä, joista tärkeimpiä esitellään kappaleessa (2.1.2.). Adsorptioisotermit tarjoavat mahdollisuuden ennustaa eri olosuhteissa saavutettavaa adsorptiokapasiteettia, ja ne ovatkin näin olennaisessa osassa adsorptioprosessien mallintamista. Todellisissa systeemeissä tasapaino ei käytännössä koskaan asetu välittömästi, jolloin myös prosessin kinetiikka sekä aineensiirtoilmiöt on otettava huomioon. Niiden merkitys korostuu etenkin kolonneissa tapahtuvissa adsorptioprosesseissa ja huokoisilla adsorbenteilla. Prosessin suunnittelun ja mallintamisen kannalta keskeistä onkin sopivan adsorptioisotermin määrittämisen lisäksi kyetä selvittämään adsorption nopeutta rajoittava mekanismi, sekä määrittää tämän mekanismin kannalta oleelliset kineettiset parametrit. Nämä parametrit yhdessä adsorptioisotermin kanssa pitkälti määrittelevät tarkasteltavan adsorptioprosessin. Tästä syystä adsorptioprosessin suunnittelu ja mallintaminen myös vaatii kineettisten ja termodynaamisten ilmiöiden perinpohjaista ymmärtämistä.^{1, 2}

2.1.2. Adsorptioisotermit

Perinteisesti adsorptioisotermit jaetaan IUPAC:in suositusten³ mukaisesti muotojensa perusteella kuuteen luokkaan, jotka on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. IUPAC:in suosittama adsorptioisotermien luokittelu.³

Tyyppin I isotermejä esiintyy lähinnä sellaisten mikrohuokoisten adsorbenttien yhteydessä, joilla on suhteellisen pieni ulkoinen pinta-ala. Adsorptiota rajoittaa yleensä käytettävissä oleva mikrohuokosten tilavuus, eikä niinkään vapaa pinta-ala. Tyyppin II isotermi kuvaa rajoittamatonta monikerroksista adsorptiota, ja on tyypillinen ei-huokoisille adsorbenteille. Tyyppin III ja V isotermit ovat harvinaisia, ja niiden muoto liittyy merkittäviin adsorbaattien välisiin vuorovaikutuksiin. Tyyppin IV isotermit puolestaan ovat yleisiä useiden teollisuudessa käytettyjen adsorbenttien yhteydessä. Niissä esiintyvä hystereesikäyrä on seurausta kapillaarikondensaatio-ilmiöstä. Tyyppin VI isotermit taas liittyvät asteittaiseen monikerroksiseen adsorptioon homogeenisillä, ei-huokoisilla pinnoilla. Erittäin matalilla adsorbaatin suhteellisilla paineilla kaikki isotermit ovat likimain lineaarisia ja tätä aluetta nimitetäänkin Henryn lain alueeksi. Kuvan 3 isotermit kuvaavat kiinteä-kaasu systeemiä, mutta samat periaatteet ovat pitkälti sovellettavissa myös kiinteä-neste systeemeille.^{1,3}

Langmuir esitti ensimmäisenä (1918) varsinaisen deterministisen kuvauksen ideaalikaasun adsorptiolle yhteen kerrokseen homogeeniselle pinnalle. Langmuir perusti isoterminsä seuraaville oletuksille¹.

- 1) Desorptioentalpia on vakio, mikä tarkoittaa, että adsorbentin pinta on homogeeninen, ja ettei adsorbaattien välillä ole vuorovaikutuksia.
- 2) Adsorptio tapahtuu vain yhteen kerrokseen
- 3) Molekyylit eivät dissosioitu adsorboituessaan.

Langmuirin isotermin komponentin adsorptiolle liuoksessa voidaan kirjoittaa muodossa

$$q_{eq} = \frac{q_m \cdot b_L \cdot C_{eq}}{1 + b_L \cdot C_{eq}}, \quad (7)$$

missä

$$b_L = \frac{k_1}{k_2} e^{\Delta H_{des}/RT}. \quad (7.1)$$

ja q_{eq} on adsorptiokapasiteetti tasapainossa, q_m täyden kerroksen adsorptiokapasiteetti, C_{eq} adsorbaatin tasapainokonsentraatio liuoksessa, k_1 ja k_2 ovat adsorption ja desorption nopeusvakiot, ΔH_{des} desorptioentalpia, R kaasuvakio ja T on lämpötila.^{1,4}

Langmuirin isotermin oletukset eivät kuitenkaan käytännössä koskaan vastaa todellista tilannetta varsinkaan fysikaalisen adsorption tapauksessa, jossa adsorptio tapahtuu lähes poikkeuksetta

useampaan kerrokseen. Brunauer Emmet ja Teller (1938) kehittivät Langmuirin isotermiä kattamaan myös adsorption useampaan kerrokseen. BET-yhtälö on muotoa

$$q_{eq} = \frac{b_{BET} q_m C_{eq}}{(C_s - C_{eq}) \left[1 + (b_{BET} - 1) \left(\frac{C_{eq}}{C_s} \right) \right]}, \quad (8)$$

missä C_s on adsorbaatin kyllästyskonsentraatio, b_{BET} adsorbaatin ja adsorbentin välistä vuorovaikutusta kuvaava vakio ja q_m yhden kerroksen adsorptiokapasiteetti.^{1, 4} Brunauer et al. (1940) myöhemmin kehittivät isotermiään ottamaan huomioon myös kapillaarikondensaation vaikutuksen adsorption energiaan.⁵

Tunnetuin ja varhaisin empiirinen adsorptioisotermi on Freundlichin adsorptioisotermi, joka on muotoa

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}, \quad (9)$$

missä K_F ja n ovat kokeellisesti määritettäviä vakioita.^{1, 2, 4} Myöhemmin on osoitettu, että Freundlichin isotermi voidaan johtaa integroimalla sopivaa muotoa oleva pinnan heterogeenisyyttä kuvaava pintaenergian jakaumafunktio. Tällainen funktio voidaan konstruoida esimerkiksi olettamalla, että adsorbentin pinta on jakautunut suureen määrään pieniä, energeettisesti toisistaan poikkeavia alueita ja että adsorptio jokaiselle tällaiselle alueelle noudattaa omaa Langmuirin isotermiään. Tällöin kokonaisisotermi saadaan yksittäisten Langmuirin isotermien summana tai, jos alueet ovat infinitesimaalisen pieniä, integraalina koko pinnan yli. Pintaenergian jakaumafunktioita erilaisille adsorbenteille on yritetty määrittää käänteisesti kokeellisesti määritetyistä isotermeistä erilaisten algoritmien ja optimointimenetelmien avulla.⁵

Lukemattomia muita isotermejä on toki kehitetty, joista mainittakoon esimerkiksi Dubinin-Radushkevich- ja Temkinin isotermit.^{1, 2, 5} Aiheen laajempi käsittely ei ole kuitenkaan tässä yhteydessä tarkoituksenmukaista tai edes mahdollista.

2.1.3. Adsorption kinetiikkaa

Adsorptioprosessi voidaan kokonaisuudessaan jakaa kolmeen vaiheeseen ^{6,7}, joita ovat:

- 1) ulkoinen diffuusio [eng. Film Diffusion], eli adsorbaatin kulkeutuminen mobiilin faasin bulkista adsorbentin pinnan välittömään läheisyyteen.
- 2) partikkelin sisäinen diffuusio [eng. Intraparticle Diffusion (IPD)], eli adsorbaatin kulkeutuminen adsorbentin pinnalla syvemmälle huokosiin.
- 3) sorptio, eli varsinainen kiinnittymisvaihe.

On kuitenkin usein virheellistä olettaa, että adsorbaattimolekyylit olisivat pysyvästi kiinnittyneitä tiettyyn kohtaan adsorbentin pinnalla, vaan todellisuudessa ne voivat usein kulkeutua vapaalta adsorptiopaikalta (lokaalilta energiaminimiltä) toiselle, jolloin matalaenergiset adsorptiopaikat täyttyvät aina ensin. Tätä tukevat mm. havainnot siitä, että adsorption entalpia muuttuu yleensä vähemmän negatiiviseksi sitä mukaa kun adsorptioaste kasvaa.¹

Adsorption nopeus määräytyy kaikkien kolmen yllä mainitun osaprosessin nopeuksien summana, joista yksi vaihe on yleensä huomattavasti muita hitaampi, toimien adsorption nopeutta rajoittavana vaiheena. On myös mahdollista, että nopeuden määräävä vaihe muuttuu adsorption edetessä. Varsinainen sorptiovaihe on fysikaalisessa adsorptiossa tyypillisesti hyvin nopea, jolloin sen merkitys adsorption nopeuteen on usein käytännössä olematon. Kemisorption tapauksessa tämä vaihe taas voi hyvinkin olla adsorption nopeutta rajoittava.^{2,6,7}

Kolonniasorptioprosessin tehokkaan suunnittelun kannalta olisi tärkeää selvittää mikä/mitkä yllä mainituista mekanismeista rajoittavat adsorption nopeutta, sekä määrittää oleelliset aineensiirtoa kuvaavat parametrit ennen kolonnikokeiden aloittamista. Tämä suoritetaan yleensä panoskokeiden avulla, joissa olosuhteet ja sekoitus voidaan järjestää niin, että ulkoisen diffuusion vaikutus reaktionopeuteen saadaan merkityksettömäksi, jolloin usein vain IPD jää jäljelle adsorptiota kontrolloivaksi vaiheeksi. Sovittamalla tuloksiin erilaisia kineettisiä malleja, voidaan myös mahdollisesti saada tarkempaa tietoa adsorption nopeutta rajoittavista mekanismeista, sekä laskea tarvittavat kineettiset parametrit.^{2,6,7}

Ylivoimaisesti yleisin tapa mallintaa adsorption kinetiikkaa on olettaa, että adsorption nopeus noudattaa ensimmäistä (10) tai toista kertalukua (11) vapaiden adsorptiopaikkojen suhteen. Näihin malleihin viitataan kirjallisuudessa nimityksillä PFO (eng. pseudo-first-order) ja PSO (eng. pseudo-second-order).^{4,6}

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{eq} - q) \quad (10)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q)^2, \quad (11)$$

missä q on adsorboituneen aineen määrä massayksikköä kohti (adsorptiokapasiteetti) ajanhetkellä t , q_{eq} on adsorptiokapasiteetti tasapainossa ja k_1, k_2 ovat empiirisiä nopeusvakioita. Näiden mallien on useassa tapauksessa raportoitu sopivan hyvin kokeelliseen dataan, mikä käy hyvin ilmi esimerkiksi Aksun (2005) katsausartikkeliansa kokoamista tutkimuksista.⁶ Vakioilla k_1 ja k_2 ei kuitenkaan usein käytännössä ole fysikaalista merkitystä eivätkä PFO ja PSO mallit täten anna tietoa adsorption nopeutta rajoittavasta mekanismista. Ne ovat luonteeltaan enemmänkin yhdistettyjä aineensiirto- ja reaktionopeusvakioita, jotka kokoavat useamman tekijän vaikutuksen yhdeksi vakioksi. Tämä myös todennäköisesti selittää sen, miksi PFO ja PSO mallit sopivat niin menestyksekkäästi useiden todellisten systeemien kuvaamiseen.⁶

Tan & Hameed (2017) esittelevät katsausartikkelissaan kattavasti myös useita muita adsorption kinetiikan kuvaamiseen yleisesti käytettyjä malleja. He myös kritisoivat kirjallisuudessa laajasti esiintyvää tapaa diskriminoida mallien välillä marginaalisiin selitysasteen R^2 eroihin perustuen ja suosittavat epälineaarisen regression käyttöä mallien sovittamisessa, sillä esimerkiksi PFO mallin lineaarisessa muodossa kokeellisten virheiden vaikutus korostuu enemmän verrattuna PSO malliin, mikä voi johtaa virheellisiin tulkintoihin mallien sopivuudesta.⁶

2.2. Adsorptio kiintopetikononissa

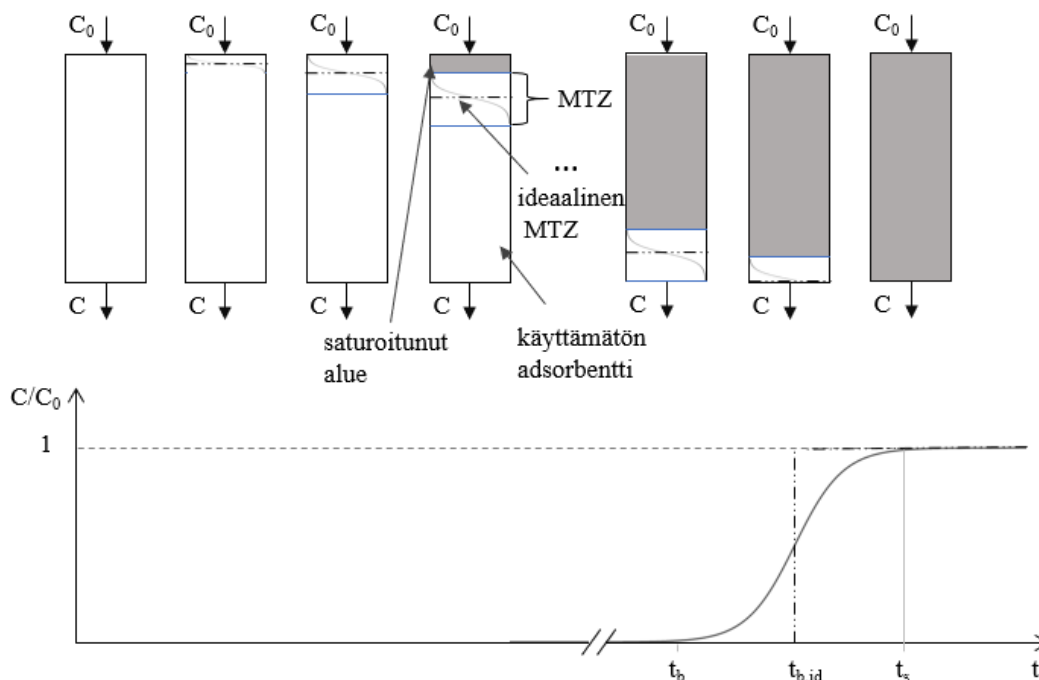
2.2.1. Periaate

Kuvassa 4 on esitetty adsorptioprosessin periaate kiintopetikononissa. Influentti, jossa poistettavan komponentin konsentraatio on C_0 syötetään kolonniin toisesta päästä (tässä tapauksessa yläpäästä). Influentin saavuttaessa adsorbenttipedin, adsorbentti alkaa sitoa itseensä poistettavaa ainetta, jolloin kolonniin syntyy sen pituussuunnassa alue, jossa poistettavan aineen konsentraatio laskee arvosta C_0 arvoon 0. Tätä aluetta kutsutaan massansiirtoalueeksi [eng. mass-transfer zone (MTZ)], jonka pituus ja alueella vallitsevan konsentraatioprofiilin muoto määräytyvät aineensiirtoa vastustavien tekijöiden ja adsorptioisotermin muodon perusteella. MTZ:lla vallitseva konsentraatioprofiili on tyypillisesti S-muotoinen.²

Ajan kuluessa adsorbentti kolonnin yläosassa saavuttaa adsorbaatin syötevirran konsentraatiota vastaavan tasapainon, jolloin tällä alueella oleva adsorbentti ei pysty enää sitomaan enempää poistettavia molekyylejä. Näin MTZ etenee kolonnissa alaspäin sitä mukaa, kun yhä suurempi osa pedistä saavuttaa tasapainotilan adsorbaatin kanssa. Kun MTZ:n alareuna saavuttaa kolonnin pohjan, alkaa poistettavan aineen konsentraatio effluentissa nousta, kunnes se saavuttaa lopulta arvon C_0 , jolloin adsorptiotasapaino on saavutettu koko pedissä. Tähän vaadittavaa aikaa kutsutaan kyllästysajaksi t_s (eng. saturation time).²

Kuvaajaa, joka kuvaa suhdetta C/C_0 (poistettavan aineen konsentraatio effluentissa/poistettavan aineen konsentraatio influentissa) ajan funktiona, kutsutaan läpäisykuvaajaksi [eng. breakthrough curve (BTC)]. Läpäisykuvaaja kertoo suoraan massansiirtoalueella vallitsevan konsentraatioprofiilin muodon ja MTZ:n pituuden. Ajanhetkeä, jolloin MTZ saavuttaa kolonnin pohjan eli poistettavaa ainetta ensimmäisen kerran havaitaan effluentissa, kutsutaan läpäisyajaksi t_b (eng. breakthrough time).²

Ideaalisessa systeemissä, jossa aineensiirto olisi äärettömän nopeaa, tasapaino asettuisi välittömästi adsorbaattirintaman kohdatessa adsorbentin. Tällöin MTZ olisi infinitesimaalisen ohut ja etenisi kolonnissa selvärajaisena rintamana. Tällaiselle kolonnille effluentin konsentraatio nousisi välittömästi arvosta 0 arvoon C_0 , kun MTZ saavuttaisi kolonnin pohjan, jolloin läpäisykuvaajaksi saataisiin pysty akselin suuntainen suora. Todellisissa systeemeissä läpäisykuvaajan muoto on aineensiirtoa rajoittavien tekijöiden vuoksi yleensä S-muotoinen käyrä (Kuva 4). Läpäisyajanhetki valitaan käytännön sovelluksissa usein sovelluskohteen asettamien vaatimusten mukaisesti esimerkiksi ajanhetkeksi, jolla jonkin komponentin pitoisuus saavuttaa jonkin tietyn raja-arvon. Vastaavasti myös kyllästyspiste asetetaan usein mielivaltaisesti, kuitenkin lähelle C/C_0 :n arvoa 1. Mikäli mitään tarkempia vaatimuksia ei ole, tyypillisesti läpäisy- ja saturaatioajanhetket valitaan vastaamaan C/C_0 arvoja 0,05 ja 0,95 vastaavasti.^{2,8}



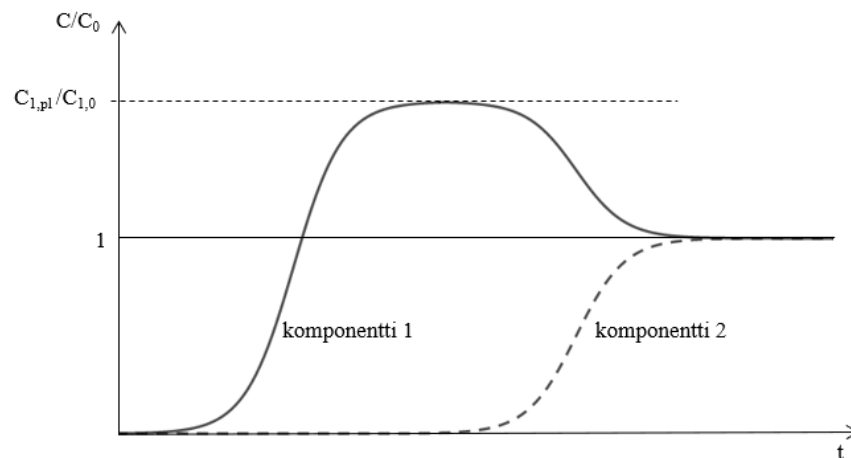
Kuva 4. Kiintopetikelonniadsorption periaate.

Yleisesti voidaan todeta, että läpäisykuvaajan sijainti aika-akselilla riippuu virtausnopeudesta, sekä adsorbenttipedin kapasiteetista ja sen muoto määräytyy aineensiirtoilmiöiden ja adsorption kinetiikan perusteella. Periaatteessa myös aksiaalinen dispersio eli aineen diffuusio virtauksen suunnassa pidentää MTZ:aa, mutta sen merkitys on usein käytännössä olematon verrattuna aineensiirtoilmiöihin.²

Tulee myös huomioida, että useamman komponentin systeemissä jokainen yhdiste käyttäytyy adsorbentin suhteen omalla tavallaan, jolloin yksittäisten komponenttien MTZ:t voivat olla eri muotoisia ja niiden etenemisnopeudet pedissä voivat poiketa toisistaan merkittävästikin. Jokin komponentti voi myös ennen pitkää syrjäyttää heikommin adsorboituvan komponentin, kun peittoaste alkaa lähestyä arvoa 1. Tällöin voidaan päätyä tilanteisiin, joissa syrjäytetyn komponentin pitoisuus effluentissa on hetkellisesti suurempi kuin sen pitoisuus syötevirrassa (kuva 5).

Kuvassa 5. komponentti 1 adsorboituu heikommin, jolloin sen MTZ:n etenemisnopeus on suurempi kuin komponentin 2 MTZ:n. Tällöin komponentti 1 saavuttaa aina ensimmäisenä käyttämättömän adsorbentin adsorboituen siihen. Kun tiukemmin adsorboituvan komponentin 2 MTZ lopulta saavuttaa saman alueen, alkaa komponentti 2 syrjäyttää aiemmin adsorboitunutta

komponenttia 1, kunnes tasapaino uudelleen asettuu. Syrjäytetty komponentti 1 siis vapautuu virtaavaan nestefaasiin, jossa komponentin 1 konsentraatio jo valmiiksi on $C_{1,0}$. Tällöin näiden kahden komponentin MTZ:n välisellä alueella komponentin 1 konsentraatio on suurempi kuin syötevirrassa. Mikäli komponenttien massansiirtoalueiden etenemisnopeudet poikkeavat riittävästi, ehtii niiden välille ennen pitkää muodostua alue, jossa adsorbentti saavuttaa komponentin 1 kanssa konsentraatiota $C_{1,pl} > C_{1,0}$ vastaavan tasapainon. Tällä alueella komponentin 1 konsentraatio $C_{1,pl}$ on vakio ja suurempi kuin syötevirrassa. Tätä aluetta vastaa kuvan 5 tasanne komponentin 1 läpäisykuvaajassa. Komponentin 2 MTZ:n alueella komponentin 1 konsentraatio laskee kolonnin syötepäätä kohti, kunnes se vastaa syötevirran arvoa $C_{1,0}$. Komponentin 2 massansiirtoaluetta seuraava osa adsorbenttipedistä saturoitunut eli on tasapainossa molempien komponenttien suhteen (konsentraatiot $C_{1,0}, C_{2,0}$). Kolonni on siis täysin saturoitunut, kun effluentin koostumus vastaa syötevirran koostumusta.²



Kuva 5. Kahden kilpailevan komponentin läpäisykuvaajat. Käyrät kuvaavat vastaavan komponentin C/C_0 arvoa ajan funktiona. Komponentti 1 adsorboituu heikommin, minkä johdosta sen pitoisuus effluentissa nousee hetkellisesti suuremmaksi kuin syötevirrassa. Kuvan mukainen ”tasanne” syntyy, jos komponenttien MTZ:ien etenemisnopeudet poikkeavat niin paljon, että niiden väliin ehtii muodostua tasapainon saavuttava alue, jossa komponentin 1 konsentraatio on $C_{1,pl}$.

2.2.2. Keskeiset prosessimuuttujat

Kolonnissa tapahtuvan adsorptioprosessin määrittelemiseksi ja ainetaseiden laatimiseksi tarvitaan tietoa adsorbenttipedistä ja kolonnissa vallitsevista virtausolosuhteista. Pedin määrittelemiseksi voidaan käyttää esimerkiksi seuraavia parametrejä: pedin tiheys ρ_B , pedin korkeus h , pedin huokoisuus ε_B , adsorbentin massa m_{ads} , adsorbentin tilavuus V_{ads} sekä pedin tilavuus V_B . Pedin tiheys määritellään yhtälöllä (12).²

$$\rho_B = \frac{m_{ads}}{V_B} \quad (12)$$

Pedin huokoisuus ε_B kuvaa pakkausmateriaalin väliin jäävää tyhjää tilaa ja saadaan yhtälöstä (13).²

$$\varepsilon_B = \frac{V_B - V_{ads}}{V_B} \quad (13)$$

Pedin tilavuus V_B saadaan pedin fyysisten ulkomittojen avulla, eli poikkileikkauksen pinta-alan A_B ja pedin korkeuden h tulona (14).

$$V_B = A_B h \quad (14)$$

Virtausolosuhteiden määrittelyyn tarvitaan kaksi arvoa virtausnopeudelle. Nämä ovat ulkoinen eli superfisiaalinen nopeus v_F ja efektiivinen eli interstitiaalinen nopeus u_F . Ulkoinen virtausnopeus on yksinkertaisesti kolonniin syötettävä tilavuusvirtaama Q (cm^3/s) jaettuna pedin poikkileikkauksen pinta-alalla A_B (15) ja efektiivinen virtausnopeus puolestaan kuvaa nesteen todellista keskimääräistä virtausnopeutta pakkausmateriaalin partikkelien väleissä (16).²

$$v_F = Q/A_B \quad (15)$$

$$u_F = v_F/\varepsilon_B \quad (16)$$

Samoin voidaan määritellä myös kaksi erilaista viipymäaika. EBCT eli tyhjän pedin viipymäaika (eng. empty bed contact time) on ulkoisen virtausnopeuden perusteella laskettu viipymäaika (17).

Tehollinen viipymäaika t_r taas saadaan interstitiaalisen virtausnopeuden avulla (18).²

$$EBCT = h/v_F \quad (17)$$

$$t_r = h/u_F = \varepsilon_B * EBCT \quad (18)$$

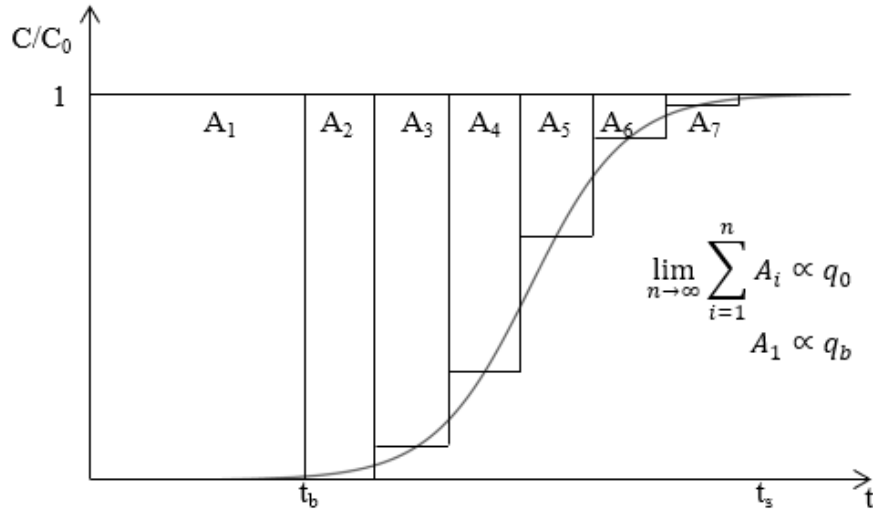
2.2.3. Lämpäisykuvaajat ja niiden tulkinta

Kokeellisesti määritetyn lämpäisykuvaajan ja edellä mainittujen parametrien avulla voidaan prosessille laatia ainetaseet sekä differentiaalisena, että integraalisena. Ainetase voidaan laatia integraalisena käyttäen tasealueena koko prosessia. Integraalinen ainetase huomioi vain tutkittavat alku- ja lopputilat, eikä sen avulla täten voida saada tarkempaa tietoa prosessin dynamiikasta. Sen avulla voidaan esimerkiksi laskea keskimääräinen adsorptiokapasiteetti halutulla ajanhetkellä, mutta sen kautta ei voida päästä kiinni MTZ:n ja lämpäisykuvaajan muotoon, mikä puolestaan on välttämätöntä, kun halutaan luoda kattava malli prosessille.

Ennen lämpäisyajanhetkeä t_b kaikki kolonniin syötteen mukana päätyvä komponentti adsorboituu ennen kuin se saavuttaa kolonnin loppupään, jolloin $C = 0$, kun $t < t_b$. Saturaatioajanhetkellä t_s kaikki adsorptiokapasiteetti on käytetty ja $C = C_0$, kun $t > t_s$. Välillä $t_b < t < t_s$ adsorboituneen aineen määrä saadaan lämpäisykuvaajan yläpuolelle jäävästä pinta-alasta. Tällöin integraalinen ainetase mille tahansa komponentille voidaan kirjoittaa muodossa

$$C_0 Q t_b + C_0 Q \int_{t_b}^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_0}(t)\right) dt = q_0 m_{ads} + C_0 \varepsilon_B V_B, \quad (19)$$

missä q_0 (mg/g) on adsorptiokapasiteetti, kun adsorbaatin konsentraatio on C_0 (mg/cm^3) ja muut parametrit on määritelty edellä. (C/C_0 on ajan funktio, tuottaa lämpäisykuvaajan). q_0 voidaan täten helposti ratkaista yhtälöstä (19) ja määrittää graafisesti lämpäisykuvaajan avulla (kuva 6). Viimeinen termi ($C_0 \varepsilon_B V_B$) ottaa huomioon pakkausmateriaalin väleihin jääneessä nestefaasissa olevan komponentin määrän. Termi voidaan tosin joskus olettaa merkityksettömän pieneksi.^{2, 6}



Kuva 6. Adsorptiokapasiteetin määrittäminen graafisella integroinnilla.

Läpäisykuvaajien muodon tarkasteluun puolestaan päästään kiinni laatimalla prosessille differentiaalinen ainetase, mikä tarkoittaa käytännössä sitä, että tasealueena käytetään infinitesimaalisen kapeaa osaa kolonnin pituussuunnassa koko yksikön sijaan, mitä käsitellään hieman tarkemmin seuraavaksi.^{2,9}

2.3. Läpäisykuvaajien dynaaminen mallintaminen kiintopetikolonneissa

2.3.1. Taustaa

Differentiaalinen ainetase isoteremiselle systeemille toimii perinteisesti lähtökohtana dynaamisten mallien kehittämisessä kiintopetikolonneille. Tarkastellaan systeemiä, jossa yhtä adsorboituvaa komponenttia ja inerttiä liuotinta sisältävä nestefaasi virtaa homogeenisesti pakatun adsorbenttipedin läpi. Jos virtausta kuvataan tulppavirtauksena ja aksiaalinen (pituussuuntainen) diffuusio huomioidaan (eng. axially dispersed plug flow), voidaan systeemin nestefaasille kirjoittaa differentiaalinen ainetase yleisessä muodossa (20).^{2, 7, 9}

$$-D_L \varepsilon_B \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial C}{\partial z} v_F + \varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_B \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0, \quad (20)$$

missä D_L on diffuusiiovakio aksiaaliselle dispersiolle, z kuvaa etäisyyttä kolonnin syötepästä \bar{q} on adsorbenttipartikkelien keskimääräinen adsorptiokapasiteetti ja muut termit on esitelty jo

aiemmin. Usein yhtälöä (20) käytetään muodossa, jossa pedin tiheys ρ_B on kirjoitettu adsorbentin tiheyden ρ_a ja pedin huokoisuuden ε_B avulla (21).

$$\rho_B = (1 - \varepsilon_B)\rho_a \quad (21)$$

Yhtälössä (20) esiintyy adsorption nopeutta kuvaava termi (22). Tämä niin kutsuttu aineensiirron nopeusyhtälö (eng. mass transfer rate expression) voidaan kirjoittaa sopivan yksinkertaisen empiirisen nopeuslain avulla tai realistisemmin useamman diffuusioyhtälön muodostama yhtälöryhmänä.^{7,9}

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = f(q, C), \quad (22)$$

missä q on adsorbaatin pitoisuus rajapintafaasissa (adsorptiokapasiteetti) ja C on vapaan adsorbaatin konsentraatio nestefaasissa. Asettamalla sopivat reunaehdot, voidaan ratkaisemalla yhtälöt (20) ja (22) simultaanisesti periaatteessa johtaa dynaaminen malli mille tahansa kiintopetikelonissa tapahtuvalle adsorptioprosessille. Kirjallisuudesta löytyy useita esimerkkejä, läpäisykuvaajien mallintamisesta suoraan yhtälöiden (20) ja (22) avulla, käyttäen tutkittavalle systeemille sopivia reunaehtoja ja riippuvuutta q :n ja C :n välillä.^{10, 11, 12} Useamman komponentin systeemissä tulee luonnollisesti kirjoittaa jokaiselle komponentille omat ainetaseensa. Yhtälön (22) tarkka muoto määräytyy adsorptioisotermin ja aineensiirtoa vastustavien tekijöiden perusteella.^{7,9}

Kun lähdetään kehittämään mallia adsorptioprosessille kiintopetikelonissa, tulee systeemi määritellä huolellisesti ja soveltuvat oletukset tehdä, jotta ainetasetta voidaan lähteä laatimaan ja ratkaisemaan. Teollisten ja laboratoriomittakaavan kolonniadsorptioprosessien kohdalla prosessia voidaan lähtökohtaisesti lähes aina luonnehtia seuraavasti⁹:

- 1) Prosessi on isoterminen (kolonnissa ei merkittävää lämpötilagradienttia).
- 2) Aineensiirtoa rajoittavat ilmiöt ovat merkityksellisiä (esim. ulkoinen diffuusio tai IPD voivat rajoittaa adsorptiota).
- 3) Adsorptioisotermin ei ole lineaarinen.

Näillä oletuksilla ei kuitenkaan ole mahdollista johtaa yleistä analyttistä ratkaisua ainetaseiden differentiaaliyhtälöille. Yleisen analyttisen ratkaisun löytäminen on mahdollista vain muutamissa erikoistapauksissa, kuten irreversiibelin adsorptioisotermin tapauksessa (ks. 2.3.3. Bohart-Adamsin malli).⁹

Teollisten prosessien kohdalla virtausnopeudet ovat niin suuria, että aksiaalinen dispersio voidaan hyvin olettaa usein merkityksettömäksi. Lisäksi joissakin tapauksissa myös yhtälön (20) termi $\varepsilon_B(\partial C/\partial t)$ oletetaan merkityksettömäksi sillä perusteella, että adsorbaatin kertyminen nestefaasiin on tasealueessa pientä verrattuna koko tasealueeseen adsorboituneeseen määrään². Seuraavissa osioissa on esitelty seitsemän yleisesti kirjallisuudessa käytettyä semi-empiiristä mallia. Ne on pitkälti johdettu ratkaisemalla yhtälöt (20) ja (22) käyttäen sopivia yksinkertaistavia lähtöoletuksia. On hyvä pitää mielessä, että vaikka näillä esiteltävillä malleilla onkin jonkinlaista teoreettista pohjaa, ovat ne luonteeltaan pitkälti empiirisiä. Useat mallit esimerkiksi sisältävät oletuksen empiirisestä adsorption nopeuslaista tai adsorptioisotermistä, eikä niiden parametreilla käytännössä tällöin ole varsinaista fysikaalista merkitystä.

2.3.2. Thomaksen malli

Thomas (1944)¹³, johti analyyttisen ratkaisun yhtälöille (20) ja (22) olettaen, että systeemi noudattaa Langmuirin adsorptioisotermiä ja pseudo-toisen kertaluvun reaktiokinetiikkaa. Thomas ei myöskään huomioinut aksiaalista dispersiota eli yhtälön (20) termiä $-D_L \varepsilon_B \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$. Thomaksen johtama ratkaisu on muotoa (23), joka antaa C/C_0 -arvon ajan funktiona, jonka kuvaaja siis on tarkasteltavan systeemin läpäisykuvaaja.^{9, 13, 14}

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha e^{(1-\beta)(\xi-\tau)}}, \quad (23)$$

missä

$$\alpha = \frac{1 - J(\xi, \beta\tau)}{J(\beta\xi, \tau)}, \quad (23.1)$$

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x e^{(-y-\tau)} I_0(2\sqrt{y\tau}) d\tau, \quad (23.2)$$

$$\beta = \frac{1}{1 + b_L C_0}, \quad (23.3)$$

$$\xi = \frac{(1 - \varepsilon_B) k_T \rho_a q_0 h}{(1 - \beta) v_F}, \quad (23.4)$$

$$\tau = \frac{k_T C_0}{(1 - \beta)} \left(t - \frac{\varepsilon_B h}{v_F} \right) \quad (23.5)$$

ja

$$q_0 = \frac{q_m * b_L * C_0}{1 + b_L * C_0}. \quad (23.6)$$

Näissä yhtälöissä k_T on Thomaksen vakio, ρ_a adsorbentin tiheys, v_F ulkoinen virtausnopeus, h pedin korkeus, ε_B pedin huokoisuus, I_0 nollannen kertaluvun ensimmäisen lajin Besselin funktio sekä q_m ja b_L Langmurin isotermin parametrit systeemille.^{9, 13, 14}

Yhtälön (23) käyttö sellaisenaan on laskennallisesti turhan monimutkaista johtuen J -funktion luonteesta. Hiesterin ja Vermeulenin (1954) laatimat taulukot¹⁵ tarjoavat graafisen esityksen Thomaksen mallin ratkaisusta, mitä voi käyttää apuna hankalimman laskennan välttämiseksi. Toinen vaihtoehto laskennan helpottamiseksi on käyttää approksimaatiota (24), jonka virhe J :n arvoon on alle 1 %, kun x :n ja y :n tulo on suurempi kuin 36¹⁶. Esimerkiksi Xavier et al. (2018) sovittivat onnistuneesti yhtälön (23) useisiin kokeellisiin tuloksiin tätä approksimaatiota käyttäen¹⁷.

$$J(x, y) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf}(\sqrt{x} - \sqrt{y}) + \frac{e^{-(\sqrt{x}-\sqrt{y})^2}}{\sqrt{\pi}(\sqrt{y}+(xy)^{\frac{1}{4}})} \right\} \quad (24)$$

Thomas myöhemmin esitti mallinsa myös huomattavasti käytännöllisemmässä yksinkertaistetussa muodossa (25), joka voidaan järjestellä uudelleen muotoon (26) käyttäen yhtälöitä (23.4) ja (23.5).¹⁴

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(1-\beta)(\xi-\tau)}} \quad (25)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{(1-\varepsilon_B)k_T\rho_a q_0 h}{v_F} - k_T C_0 \left(t - \frac{\varepsilon_B h}{v_F} \right) \right]}} \quad (26)$$

josta edelleen saadaan uudelleenjärjestelemällä

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{(1-\varepsilon_B)k_T\rho_a q_0 h}{v_F} - k_T C_0 \left(t - \frac{\varepsilon_B h}{v_F} \right). \quad (27)$$

Lisäksi voidaan kirjoittaa¹⁴

$$(1 - \varepsilon_B)\rho_a = \frac{m_{ads}}{A_B h}, \quad (28)$$

missä m_{ads} on adsorbentin massa ja A_B pedin poikkileikkauksen pinta-ala. Olettamalla, että $\varepsilon_B h / v_F \ll t$, ja käyttämällä ulkoisen virtausnopeuden määritelmää (15) sekä yhtälöä (28), saadaan lauseke muotoon

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_T q_0 m_{ads}}{Q} - k_T C_0 t. \quad (29)$$

Yhtälö (29) on kirjallisuudessa laajalle levinnyt lineaarinen ”Thomaksen malli”, jossa k_T ja q_0 ovat mallin empiiriset parametrit. Kuitenkin Thomaksen mallin lähtöoletuksiin kuuluu, että q_0 :n arvon tulisi määräytyä yhtälön (23.6), eli Langmuirin adsorptioisotermin perusteella. Tällöin käsiteltäessä q_0 :aa empiirisenä parametrina, menetetään oletus Langmuirin isotermin mukaisesta adsorptiosta. Huomionarvoista on myös, että tässä vaiheessa mallia on jo muutenkin rajusti yksinkertaistettu alkuperäisestä muodostaan, eikä se tässä muodossa vastaa enää juurikaan Thomaksen mallin alkuperäistä sisältöä. Käykin itseasiassa ilmi, että yhtälö (29) on matemaattisesti identtinen myöhemmissä kappaleissa esiteltävien Bohart-Adamsin ja Yoon-Nelsonin mallien kanssa. Kaikki kolme yhtälöä voidaan helposti järjestellä samaa muotoa oleviksi logistisiksi funktioiksi, ja ovat muotoa (30), ja voidaan vielä linearisoida muotoon (31). Eri mallien tapauksessa parametrit a ja b vain voidaan kirjoittaa auki eri tavoin. Tästä syystä nämä mallit antavat oikein sovitettuna identtiset selityssasteet ja täten näiden kolmen mallin välisen keskinäisen vertailun voidaan todeta olevan käytännössä turhaa. Sovitus voidaan periaatteessa tehdä suoraan yhtälöllä (30) ja määritetyistä vakioista a ja b voidaan haluttaessa laskea vastaavat kaikkien kolmen mallin tuntemattomat parametrit. Esimerkiksi ”Thomaksen mallissa” $a = \frac{k_T q_0 m_{ads}}{Q}$ ja $b = k_T C_0$.^{6, 14}

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(a-bt)}} \quad (30)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = a - bt \quad (31)$$

2.3.3. Bohart-Adamsin malli

Tietävästi ensimmäisen varsinaisista dynaamisista kiintopetikonniadsorptiota kuvaavista matemaattisista malleista johtivat Bohart ja Adams (1920) tutkiessaan kloorikaasun adsorptiota hiileen.¹⁸ He oletivat adsorption olevan irreversiibeliä, ja että adsorption nopeus tietyllä etäisyydellä kolonnin alkupäästä on suoraan verrannollinen jäljellä olevaan adsorptiokapasiteettiin ja vapaan adsorbaatin konsentraatioon liuoksessa. Amundson (1948) kehitti mallia soveltuvammaksi myös neste-kiinteä-systeemeille ottamalla huomioon yhtälön (20) termin

$\varepsilon_B(\partial C/\partial t)$, mikä ei sisältynyt alkuperäiseen Bohartin ja Adamsin tarkasteluun. Thomaksen mallin tavoin tämäkään malli ei huomioi aksiaalista dispersiota. Amundsonin parantama Bohart-Adamsin malli saa muodon ^{14, 18, 19}

$$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{k_{BA}C_0\left(t - \frac{\varepsilon_B h}{v_F}\right)}}{e^{\left(\frac{k_{BA}N_0 h}{v_F}\right)} + e^{k_{BA}C_0\left(t - \frac{\varepsilon_B h}{v_F}\right)} - 1} \quad \text{kun } t > \frac{\varepsilon_B h}{v_F} \quad (32)$$

$$\frac{C}{C_0} = 0 \quad \text{kun } 0 < t < \frac{\varepsilon_B h}{v_F},$$

missä k_{BA} on Bohart-Adamsin vakio, N_0 on pedin adsorptiokapasiteetti tilavuusyksikköä kohden ja muut termit on määritelty aiemmin (ks. osio 2.2.2). Yhtälö (32) voidaan järjestellä muotoon

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \ln\left(e^{\frac{k_{BA}N_0 h}{v_F}} - 1\right) - k_{BA}C_0\left(t - \frac{\varepsilon_B h}{v_F}\right). \quad (33)$$

Usein on mielekästä tehdä approksimaatiot $e^{\frac{k_{BA}N_0 h}{v_F}} \gg 1$ ja $t \gg \frac{\varepsilon_B h}{v_F}$, jolloin yhtälö redusoituu muotoon (34), joka on paljon käytetty lineaarinen Bohart-Adamsin mallin yhtälö.¹⁴

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{BA}N_0 h}{v_F} - k_{BA}C_0 t \quad (34)$$

Kirjallisuudessa esiintyy yhtälön (34) ohella myös erilainen muoto mallista, jossa logaritmin sisällä ei ole $(C_0/C - 1)$ vaan ainoastaan C_0/C . Eli 1 yhtälön (34) vasemmalta puolelta on pudotettu pois. Tästä muodosta myös käytetään jostakin syystä usein nimitystä ”Adams-Bohartin malli”. Chun (2020) mukaan¹⁴ on hyvin todennäköistä, että kyseinen yhtälö on levinnyt kirjallisuuteen erittäin laajalti viitatusista Aksun (2005) katsausartikkelista⁴, jossa tosin on maininta siitä, että tätä muotoa oleva yhtälö soveltuu vain läpäisykuvaajien alkupään mallintamiseen. Tämä myös usein mainitaan artikkeleissa, jossa tätä muotoa yhtälöstä käytetään. On kuitenkin epäselvää, mitä konkreettista hyötyä tällä approksimaatiolla on tarkoitus saavuttaa. Myös Tan ja Hameed (2017) kiinnittävät artikkelissaan⁶ huomiota samaan asiaan ja toteavat, että tämä toinen versio yhtälöstä (34) on pätevä vain kun $C/C_0 \ll 1$.

2.3.4. BDST-malli

BDST (bed depth service time) on oikeastaan vain uudelleenjärjestelty Bohart-Adamsin yhtälö (34). Siinä muuttujina ovat käyttöaika t , jolla jokin mielivaltaisesti valittu adsorbaatin pitoisuus C_B effluentissa saavutetaan (eng. service time) ja pedin korkeus h . BDST-mallin yhtälö (35) saadaan ratkaisemalla aika t yhtälöstä (34).

$$t = \frac{N_0}{C_0 v_F} * h - \frac{1}{k_{BA} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_B} - 1 \right) \quad (35)$$

Yhtälön mukaan siis käyttöajan riippuvuus pedin korkeudesta noudattaa suoran yhtälöä, jonka kulmakerroin on $\frac{N_0}{C_0 v_F}$ ja t -akselin leikkauspiste $\frac{1}{k_{BA} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_B} - 1 \right)$. Pedin teoreettinen minimikorkeus saadaan ratkaisemalla h , kun $t = 0$, eli saadaan toisin sanoen suoran ja h -akselin leikkauspisteestä. Pedin minimikorkeudella adsorbaatin pitoisuus effluentissa ylittää heti arvon C_B , kun $t > 0$. Voidaan myös helposti huomata, että BDST-suoran kulmakertoimen käänteisluku on MTZ:n etenemisnopeus kolonnissa.²⁰

Adsorptioalueen (eng. adsorption zone) syvyys saadaan kahden BDST-suoran väliin jäävästä horisontaalisesta etäisyydestä, kun adsorptioalueen rajaavat vapaan adsorbaatin pitoisuudet on määritelty. Se voidaan mielivaltaisesti määritellä esimerkiksi alueeksi, jolla adsorbaatin konsentraatio laskee 90 %:sta 10 %:iin syöttökonsentraatiosta. Yhtälöstä (35) huomataan myös, että kun tunnetaan kulmakertoimen arvo jollakin virtausnopeudella v_F , voidaan helposti laskea kulmakertoimen arvo myös muissa virtausnopeuksissa. Vastaavasti yksissä operointiolosuhteissa määritetyn vakiotermin perusteella voidaan laskea vakiotermin arvot eri alkukonsentraatioilla C_0 . BDST-mallia voidaankin käyttää arvioimaan kolonnin tehokkuutta eri operointiolosuhteissa ja mittakaavassa. Usein laboratoriokokeiden yhteydessä selvitetään BDST-mallin soveltuvuutta käytettäväksi tähän tarkoitukseen. Mallin käyttö siis eroaa muiden tässä tutkielmassa esiteltyjen mallien käytöstä siinä mielessä, että sillä ei pyritä suoraan mallintamaan yksittäistä läpäisykuvaajaa. BDST-tarkastelu esitetäänkin tämän johdosta artikkeleissa usein omana erillisenä osionaan. Käytännössä tarkastelu voidaan yksinkertaisimmillaan tehdä määrittämällä tietyn C/C_0 arvon saavuttamiseen kuluva aika kolmella eri pedin korkeudella. Usein vastaavia määrittämiä kuitenkin tehdään muutamilla sopivin välein valituilla C/C_0 arvoilla, jotta saadaan katettua

mahdollisimman hyvin koko C/C_0 alue nollasta yhteen. Jos pisteet asettuvat riittävän hyvin yhtälön (35) mukaiselle suoralle kaikilla tutkituilla C/C_0 arvoilla, todetaan BDST-mallin yleensä sopivan prosessin käyttäytymisen ennustamiseen eri operointiolosuhteissa.^{21, 22, 23, 24}

2.3.5. Yoon-Nelsonin malli

Yoon ja Nelson (1984)²⁵ johtivat yhtälön (36) ennustaakseen hengityssuojaimissa käytettävien suodatinpatruunoiden käyttöikää. Kuten osiossa 2.3.2 aiemmin jo huomautettiin, yhtälö voidaan kirjoittaa yleistä muotoa (30) olevana logistisena funktiona, ollen näin matemaattisesti identtinen lineaarisen Bohart-Adamsin ja ”Thomaksen” mallien kanssa.¹⁴

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad (36)$$

missä k_{YN} on Yoon-Nelsonin vakio ja τ on aika, joka kuluu siihen, että C saavuttaa arvon $0,5 C_0$. Yhtälön lineaarinen muoto on

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = k_{YN}(\tau - t). \quad (37)$$

Koska mallin mukaisen logistisen funktion kuvaaja on symmetrinen, on adsorbenttiin sitoutuneen adsorbaatin määrä puolet aikavälillä 2τ kolonniin syötetystä adsorbentista, jolloin mallin ennustama adsorptiokapasiteetti q_0 saadaan yhtälöllä ²⁶

$$q_0 = \frac{1}{2} \frac{C_0 Q 2\tau}{m_{ads}} = \frac{C_0 Q \tau}{m_{ads}}. \quad (38)$$

2.3.6. Clarkin malli

Clark (1987)²⁷ kehitti semi-empiirisen mallinsa alun perin vedenpuhdistuslaitoksissa käytettävien kolonnien toiminnan mallintamiseen. Clarkin tutkimissa systeemeissä poistettavina yhdisteinä olivat orgaaniset hiiliyhdisteet [eng. Total Organic Carbon (TOC)] ja adsorbenttipeti koostui rakeisesta aktiivihielestä [eng. Granular Activated Carbon, (GAC)]. Clark johti yhtälön (39) laatimalla differentiaalisen ainetaseen ja olettaen adsorption noudattavan Freundlichin adsorptioisotermiä eli yhtälöä (9). Lisäksi oletetaan aineensiirron nopeuden määräytyvän yhtälöllä (40) ja huomataan, että voidaan kirjoittaa $v_{MTZ} = v_F C_0 / N_0$, kuten myös osiossa 2.3.4 mainittiin.

$$C = \left(\frac{C_0^{n-1}}{1 + A e^{-rt}} \right)^{\frac{1}{n-1}}, \quad (39)$$

missä

$$A = \left[\left(\frac{C_0}{C_b} \right)^{n-1} - 1 \right] e^{rt_b} \quad (39.1)$$

ja

$$r = \frac{k_C v_{MTZ}}{v_F} (n - 1) = \frac{k_C C_0}{N_0} (n - 1). \quad (39.2)$$

Lisäksi aineensiirron nopeusyhtälö on muotoa

$$v_F \frac{dC}{dz} = k_C (C - C_{eq}). \quad (40)$$

Yhtälöissä k_C on aineensiirtoa kuvaava nopeusvakio, v_{MTZ} on massansiirtoalueen etenemisnopeus kolonnissa, C_b on adsorbaatin konsentraatio nestefaasissa läpäisyajanhetkellä, t_b on läpäisyajanhetki ja n on Freundlichin isotermin vakio. Yhtälö (39) voidaan uudelleenjärjestelemällä ja logaritmin laskusääntöjä hyödyntämällä helposti muuttaa lineaariseen muotoon (41). Parametreihin A ja r suhtaudutaan käytännössä usein puhtaasti empiirisinä vakioina. Mallin yhtälöstä ilmenee taaskin hyvin samankaltaisuus lineaaristen Bohart-Adamsin, Yoon-Nelsonin ja ”Thomaksen” mallien kanssa, sillä myös Clarkin yhtälö (39) on logistinen funktio ajan suhteen, joskin Freundlichin isotermistä seuraava eksponentti $\frac{1}{n-1}$ erottaa sen edellä mainituista malleista.

$$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - rt \quad (41)$$

Kirjallisuudessa esiintyy useiden artikkelien^{6, 28, 29, 30} yhteydessä myös esitystapa, jonka mukaan parametrit A ja r voitaisiin kirjoittaa auki muodoissa (42) ja (43), mutta vaikuttaa siltä, ettei missään ole esitetty kattavia perusteita tälle esitystavalle. Myöskään Clarkin alkuperäisen artikkelin²⁷ pohjalta ei ole mitenkään ilmeistä, voidaanko parametrit todellakin näin esittää. Sijoittamalla yhtälöiden (42) ja (43) mukaiset lausekkeet yhtälöön (41), huomataan analogia lineaarisen Bohart-Adamsin yhtälön (34) kanssa. Voisikin ehkä olla mahdollista, että tämän esitystavan alkuperä liittyy jollain tapaa tähän analogiaan.

$$A = e^{\frac{k_c N_0 h}{v_F}} \quad (42)$$

$$r = k_c C_0 \quad (43)$$

Koska tarkempia perusteita tälle esitystavalle ei tätä tutkielmaa tehdessä kuitenkaan löytynyt, on yhtälöihin (42) ja (43) hyvä suhtautua hieman varauksella. Voi olla esimerkiksi mahdollista, että jokin Clarkin alkuperäisistä oletuksista ei ole voimassa tai joudutaan tekemään joitain approksimaatioita näihin yhtälöihin pääsemiseksi.

2.3.7. Wolborskan malli

Wolborska (1989)³¹ johti mallinsa kuvaamaan nimenomaan MTZ:n alkuosaa, jossa C/C_0 on pieni. Malli olettaa aksiaalisen dispersion merkityksettömäksi, ja että pienillä adsorbaatin konsentraatioilla ulkoinen diffuusio (eng. film diffusion) on adsorption nopeutta rajoittava vaihe. Wolborskan alkuperäinen yhtälö on muotoa ¹⁴

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{\beta C_0 t}{N_0} - \frac{\beta h}{u_F}, \quad (44)$$

missä β on ulkoista diffuusiota kuvaava aineensiirtovakio. Chu¹⁴ huomauttaa, että Wolborskan alkuperäisen yhtälön taustalla on hieman virheellinen ainetaseyhtälö, minkä seurauksena yhtälön (44) oikean puolen ensimmäinen termi ei ole dimensioton. Jotta termi olisi dimensioton, tulee se kertoa pedin huokoisuutta kuvaavalla termillä ε_B . Lisäksi on kätevää ilmaista yhtälössä (44) esiintyvä interstitiaalinen nopeus superfisiaalisen nopeuden ja pedin huokoisuuden avulla $u_F = v_F/\varepsilon_B$. Nämä seikat huomioiden saadaan korjattu Wolborskan yhtälö (45), jonka Wolborska ja Pustelnik myöhemmässä julkaisussaan esittivät³².

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{\varepsilon_B \beta C_0 t}{N_0} - \frac{\varepsilon_B \beta h}{v_F} \quad (45)$$

Wolborskan yhtälö on matemaattisesti identtinen osiossa 2.3.3 mainitun virheellisen Bohart-Adamsin yhtälön kanssa ja voidaan järjestellä muotoon (46), mistä käy selkeästi ilmi, että se on luonteeltaan eksponenttifunktio. Tämä tarkoittaa tietysti sitä, ettei se voi soveltua kuin läpäisykuvaajan alkupään kuvaamiseen, sillä eksponenttifunktion muoto ei vastaa todellisten systeemien läpäisykuvaajien S-muotoista käyrää.¹⁴

$$\frac{C}{C_0} = e^{\frac{\varepsilon_B \beta C_0}{N_0} t - \frac{\varepsilon_B \beta h}{v_F}} \quad (46)$$

2.3.8. MDR-malli

Yan et al. (2001)³³ kehittivät puhtaasti tilastollisiin ja matemaattisiin lähtökohtiin pohjautuvan empiirisen MDR-mallin (eng. Modified Dose Response-model). Heidän tavoitteenaan oli kehittää yhtälö, jonka muoto vastaisi todellisten systeemien läpäisykuvaajia logistista yhtälöä paremmin. Malliin viitataan kirjallisuudessa myös joskus nimellä Yanin malli. MDR-mallia ei varsinaisesti ole johdettu perustuen ainetaseeseen ja oletuksiin prosessin fysikaalisesta luonteesta, vaan Yan et al. pyrkivät kehittämään funktion, joka antaisi mahdollisimman hyvän sovituksen kokeellisiin tuloksiin. He kuitenkin hyödynsivät johdossaan Thomaksen mallia, jotta MDR-mallin empiiriset parametrit voitaisiin liittää prosessia olennaisesti kuvaaviin muuttujiin.³³

Kuten edellä osiossa 2.3.2 todettiin, yleistä muotoa oleva logistinen funktio voidaan kirjoittaa muodossa (30), ja lineaarisessa muodossa (31). Perinteinen logististen mallien mukainen epälineaarinen ja lineaarinen regressiomalli voidaan siis kirjoittaa muodoissa (47) ja (48), missä a ja b ovat mallin empiiriset parametrit (vrt. yhtälöt 29, 34, 37) ja ϵ_i kuvaa satunnaisvirhettä.³³

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(a-bt)}} + \epsilon_1 \quad (47)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = a - bt + \epsilon_2 \quad (48)$$

Yan et al. esittivät kokeellisella datalla suoritettua tilastollista analyysin perusteella vaihtoehtoisen regressiomallin (49). He raportoivat sovittamaansa muotoa olevan funktion antaneen tavallista logistista mallia paremman sovituksen tuloksilleen. Lisäksi MDR mallin mukainen funktio käyttäytyy paremmin systeemin fysikaaliset rajoitukset huomioiden, sillä yhtälölle (47) pätee $C/C_0 \rightarrow 1/(1 + e^a)$ kun $t \rightarrow 0$, vaikka todellisille systeemeille tulisi päteä $C/C_0 \rightarrow 0$, kun $t \rightarrow 0$. MDR-mallin yhtälö (49) tämän ehdon puolestaan täyttää.³³

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Qt}{b_N}\right)^{a_N}} + \epsilon_3, \quad (49)$$

missä a_N ja b_N ovat vakioita. Thomaksen mallia hyödyntäen ja käyttämällä hyväksi osoittamaansa ominaisuutta, että yhtälöiden (47) ja (49) mukaiset funktiot saavat arvon $C/C_0 = 0,5$ samalla t :n

arvolla (huomioimatta satunnaisvirhettä ϵ_i), Yan et al. johtivat empiirisen mallinsa muotoon (50). Yhtälö (51) puolestaan on MDR mallin lineaarinen muoto.³³

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{c_0 Q t}{q_0 m_{ads}} \right)^{a_N}} \quad (50)$$

$$\ln \left(\frac{c}{c_0 - c} \right) = a_N \ln(Q t) - a_N \ln \left(\frac{q_0 m_{ads}}{c_0} \right) \quad (51)$$

Yan et al. myös suorittivat kolonnikokeita eri metallien adsorptiolle käyttäen adsorbenttina biomassasta valmistettuja pellettejä ja sovittivat tuloksiinsa logistisen ”Thomaksen” mallin ja oman MDR-mallinsa mukaiset yhtälöt sekä lineaarisella että epälineaarisella regressiolla. Heidän tuloksissaan epälineaarisella regressiolla päästiin kummankin mallin tapauksessa huomattavastikin parempiin selityssasteisiin. Lisäksi MDR-malli antoi heidän tapauksessaan ”Thomaksen” mallia paremman sovituksen lähes poikkeuksetta.³³

3. KOLONNIKOKEET JA MALLIEN SOVELTAMINEN KÄYTÄNTÖÖN

3.1. Laboratoriomittakaavan kokeet

Laboratoriossa suoritettavat kolonnikokeet ovat panoskokeiden ja adsorbentin karakterisoinnin ohella yksi uuden adsorbentti/adsorbaatti-systeemin kehittämiseen sisältyvistä olennaisista vaiheista. Kolonnikokeiden tavoitteena on yleensä tutkia eri prosessiparametrien muuttamisen vaikutusta prosessin tehokkuuteen, saada lisätietoa tutkittavan adsorptioprosessin kinetiikasta ja aineensiirtoilmiöistä sekä löytää sopiva matemaattinen malli, jota voidaan käyttää hyödyksi suuremman mittakaavan prosessien alustavassa suunnittelussa ja optimoinnissa. Tässä osiossa keskitytään kolonnikokeiden osalta lähinnä mallinnuspuoleen, jolloin prosessiparametrien vaikutukseen liittyvät asiat jäävät vähemmälle huomiolle, vaikka ne ovatkin yleensä tärkeä osa kolonnikokeita. Onkin pitää mielessä, että tyypillisissä tutkimusartikkeleissa, joihin tämäkin osio pohjautuu, prosessiparametrien vaikutusten käsittelylle on usein varattu monta sivua.

3.1.1. Tyypilliset koejärjestelyt ja käytänteet

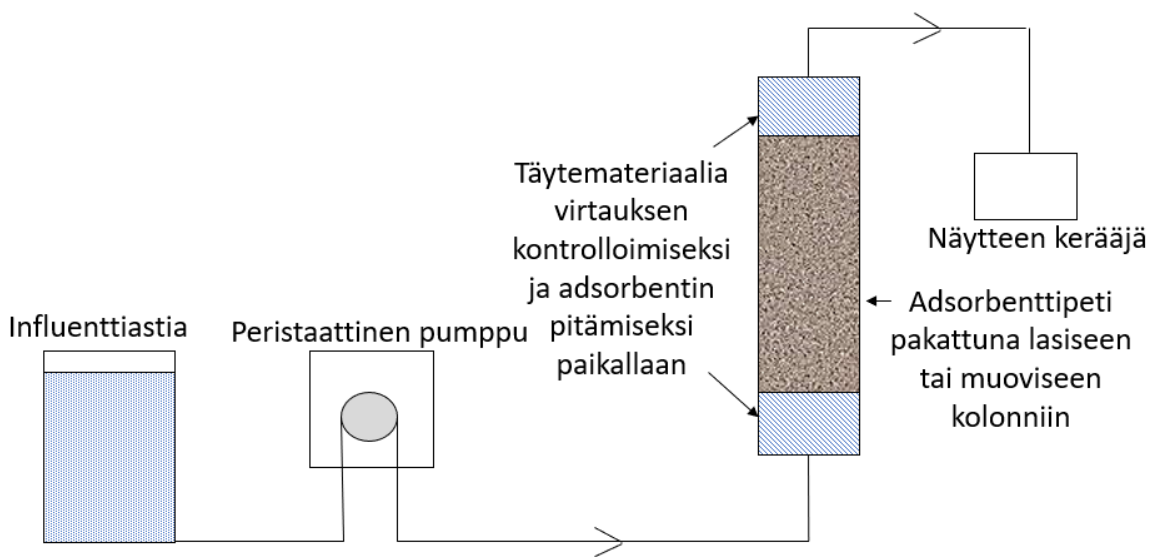
Usein uusien adsorbenttien kehittämiseen ja soveltamiseen tähtäävät tutkimukset kattavat useita julkaisuja, joista ensimmäiset keskittyvät tyypillisesti uuden adsorbenttimateriaalin karakterisointiin sekä panoskokeisiin, kun taas myöhemmissä osissa on esitelty laboratoriomittakaavassa suoritettujen kolonnikokeiden tuloksia.^{17, 21, 22, 23, 34, 35, 36, 37} Tosin sekin on suhteellisen yleistä, että adsorbentin karakterisointia ja/tai panoskokeita on käsitelty samassa artikkelissa kolonnikokeiden kanssa.^{10, 11, 24, 38, 39, 40, 41}

Kolonnikoesarjat suunnitellaan tyypillisesti niin, että eri prosessiparametrien riippuvuutta haluttuihin vasteena toimiviin prosessin tehokkuutta kuvaaviin mittareihin voidaan tutkia. Tarkasteltavia parametreja ovat tyypillisesti ainakin pedin korkeus, virtausnopeus ja adsorbaatin konsentraatio syötteessä. Yleisimmin tähän käytetään koesarjoja, joissa muut prosessimuuttujat tutkittavaa lukuun ottamatta vakiodaan, mutta kirjallisuudessa esiintyy myös lukuisia esimerkkejä, joissa kokeet suunnitellaan vastepintametodologian [eng. Response Surface Methodology, (RSM)] mukaisesti ja saaduille tuloksille suoritetaan tilastollinen monimuuttuja-analyysi, jolla mahdolliset prosessiparametrien ja vasteiden väliset riippuvuudet saadaan selvitettyä.^{17, 38, 41} RSM:n mukaisen lähestymistavan eduiksi mainitaan muun muassa pienempi

kokeellisen työn määrä ja se, että voidaan ennustaa vasteiden arvot myös usean prosessimuuttujan simultaanisissa muutoksissa, mikä on teollisen mittakaavan prosessien suunnittelua ajatellen varsin toivottavaa.¹⁷

Kun kokeelliset läpäisykuvaajat on määritetty, mittauspisteisiin tehdään valittujen mallien mukaiset sovituksia, joiden soveltuvuutta tutkittavan prosessin kuvaamiseen arvioidaan perustuen joihinkin tilastollisiin mittareihin, kuten mallin selityssasteeseen R^2 . Lisäksi usein myös verrataan mallin perusteella laskettua adsorptiokapasiteettia kokeelliseen adsorptiokapasiteettiin $q_{0,exp}$, joka määritetään tyypillisesti läpäisykuvaajasta integroimalla yhtälön (19) mukaisesti (osio 2.2.3).

Kuvassa 7. on esitelty tyypillinen kolonnikoelaitteisto. Yksittäiset kokeet vaativat tyypillisesti paljon aikaa ja voivat pisimmillään kestää jopa useita satoja tunteja. Virtaus voi olla painovoiman suuntaan tai sitä vastaan, mutta tärkeintä on mahdollisimman tasaisen virtausprofiilin aikaansaaminen, mikä varmistetaan erilaisilla täytemateriaaleilla, kuten lasivillalla tai -pelleteillä. Tyypillisesti ajetaan vain yksi koe jokaisella koesarjan mukaisella prosessiparametrien yhdistelmällä, mutta kirjallisuudesta löytyy myös esimerkkejä, joissa läpäisykuvaajien pisteet on laskettu kahden rinnakkaismäärityksen keskiarvona.^{37, 41}



Kuva 7. Kaaviokuva tyypillisestä kolonnikoelaitteistosta.

Taulukkoon 1. on koottu eritasoisissa lehdissä julkaistuja tutkimusartikkeleita ja keskeisimpiä asioita niissä esiteltyjen kolonniadsorptiotutkimusten koejärjestelyistä. Taulukosta käy selkeästi ilmi, että kokeet vievät käytännössä aina paljon aikaa ja niiden kesto vaihtelee huomattavasti, vaikka mittakaava ei merkittävästi useimmissa tapauksissa eroakaan. Myös yksittäisen adsorbentti/adsorbaatti-systeemin sisällä kokeiden kestoissa esiintyy laajaa vaihtelua riippuen esimerkiksi käytetystä virtausnopeudesta, syötteen alkukonsentraatiosta tai pedin korkeudesta. Taulukosta 1. huomataan, että ylivoimaisesti yleisin käytetty tekniikka adsorbaatin konsentraation seurantaan on UV-Vis spektrofotometria, jota varten effluentista kerätään näytteitä sopivin väliajoin. Lisäksi käy ilmi, että useinkaan artikkeleissa ei ole täsmennetty arvoja läpäisy- tai saturaatiopisteille, mikä johtuu todennäköisesti siitä, että niiden valinta on useimmiten melko triviaalia kuten jo aiemmin on todettukin. Toisaalta nämä pisteet voivat olla laskennan kannalta tarpeellisia pyrittäessä toistamaan tutkimuksessa saatuja tuloksia.

Taulukko 1. Esimerkkejä laboratoriomittakaavan kiintopetikolonneissa tutkituista systeemeistä.

Viite	Virtaus-suunta	Kolonnin dimensiot	Kokeiden kestot n.	Adsorbentti	Adsorbaatti	Pedin korkeudet	Läpäisypiste ^a	Saturaatiopiste ^a	Seurantatekniikka
Abdolali et al. (2017)²¹	alas	L=100 cm ID=4,4 cm	10 h	MMBB	Zn, Cu, Cd, Pb	9,5; 21; 31 cm	0,1	0,9	MP-AES
Ahmad & Hameed (2010)⁴²	ylös	L=19,5 cm ID=1,2 cm	80-100 min	GAC	atsoväri RB5	4, 6, 8 cm	-	-	UV-Vis
Aksu et al. (2007)³⁷	ylös	ID=0,96 cm	20-300 h	kuivattu Rhizopus arrhizus sien	3 reaktiivista väriainetta	6 cm	0,05	-	UV-Vis
Auta & Hameed (2014)³⁹	ylös	L=19,5 cm ID=1,2 cm	200-600 min	modifioitu pallosavi-kitosaanikomposiitti	metyleenisininen	2,5; 3,6; 4,5 cm	-	-	UV-Vis
de Franco et al. (2018)³⁸	ylös	L=20 cm ID=1,2 cm	60-150 min	GAC	diklofenaakki	0,5 - 1,5 g adsorbenttia	0,05	-	UV-Vis
Demarchi et al. (2015)²²	alas	L=5,5 cm ID=0,75 cm	150 min	kitosaani-rautakompleksi	Cr(VI)	0,17; 0,36; 0,77; 1,06 cm	0,05	0,95	UV-Vis
Dorado et al. (2014)⁴³	-	L=7 cm ID=1 cm	3000 min	leonardiitti	Cr(III)	2 g adsorbenttia	-	-	FAAS
Han et al. (2009)²³	alas	L=50 cm ID=1,2 cm	800-2700 min	Jauhetut taatelipalmun lehdet	metyleenisininen	10, 15, 30 cm	-	-	UV-Vis
Hashim & Chu (2007)⁴⁴	-	ID=0,5 cm	170 min	SP Sepharose FF ioninvaihtoharts	lysotsyymi	4 cm	-	-	UV-Vis

- Ei täsmennetty

^a Ilmoitettu suhteena C/C_0

Taulukko 1. (jatkuu)

Viite	Virtaus-suunta	Kolonnin dimensiot	Kokeiden kestot n.	Adsorbentti	Adsorbaatti	Pedin korkeudet	Läpäisypiste ^a	Saturaatiopiste ^a	Seurantateknikka
Hekmatzadeh et al. (2012)¹¹	ylös	ID=3,6 cm	40-200 h	selektiivinen ioninvaihtoharts	NO ₃ ⁻	20,5 cm	-	-	UV-Vis
Kapur & Mondal (2015)⁴⁵	alas	L=30 cm ID=2,54 cm	300-1500 min	magnetisoitu sahanpuru	Cu(II), Ni(II)	2, 4, 8 cm	0,01	0,99	UV-Vis
Senthil Kumar et al. (2015)⁴⁰	alas	L=40 cm ID=3 cm	30-150 min	pintamodifioitunut Eucalyptus globulus siemenet	Cu(II)	1-5 cm	-	-	FAAS
López-Cervantes et al. (2018)²⁴	ylös	L=37 cm ID=2,54 cm	3000-20000 min	kitosaani–glutaraldehydi	tekstiiliväriaine Direct Blue 71	3, 6, 12 cm	-	-	UV-Vis
Nuic et al. (2013)⁴⁶	alas	L=50 cm ID=1,2 cm	3000-9000 min	klinoptiloliitti	Pb, Zn	4, 12 cm	0,05	0,95	kompleksometrinen Pb+Zn määrittäminen, sekä HPLC Zn:lle
Recepoglu et al. (2018)³⁶	alas	L=10 cm ID=0,7 cm	500-900 min	selluloosapohjainen kuitu	B	-	-	-	UV-Vis
da Rosa Schio et al. (2019)⁴¹	ylös	-	45-200 min	kitosaani-polyuretaanivahto	Allura red väriaine	3,59; 4; 5; 6; 6,41 cm	0,05	0,95	UV-Vis
Xavier et al. (2018)¹⁷	ylös	L=10 cm ID=1 cm	100-500 min	trimellitoitu sokeriruokojäte	Cu(II), Co(II), Ni(II)	3,2 cm	0,05	0,95	FAAS
Yang et al. (2015)³⁴	ylös	L=30 cm ID=2,5 cm	250-550 h	Fe(II)–Al(III)-LDH (layered double hydroxide)	BrO ₃ ⁻	1, 2, 3 cm	0,01	0,97	ionikromatografia
Zhang et al. (2019)³⁵	ylös	L=10 cm ID=2 cm	24 h	Hydrofobinen zeoliitti ZSM-5	MTBE	3, 6, 9 cm	0,05	0,85	GC-FID

- Ei täsmennetty

^a Ilmoitettu suhteena C/C_0

3.1.2. Mallien soveltaminen käytännössä

Taulukossa 2 on esitelty edellisessä osiossa mainittujen tutkimusten yhteydessä suoritettua läpäisykuvaajien mallinnusta listaamalla tuloksiin sovitettut mallit, regression tyyppi sekä tilastolliset mittarit, joilla sovitusten hyvyttä on arvioitu. Lisäksi on myös listattu, onko artikkelissa mainittu läpäisykuvaajista kokeellisesti määritetty adsorptiokapasiteetti $q_{0,exp}$. Mallinnuksen kannalta sen määrittäminen on tarpeellista, sillä tällöin mallin sopivuutta tulosten kuvaamiseen voidaan arvioida myös vertaamalla mallin perusteella laskettua ja kokeellista adsorptiokapasiteettia, kuten useimmissa tutkimuksissa on tehty.

Taulukosta 2. huomataan selvästi, että suurimmassa osassa taulukkoon valituista tutkimuksista on käytetty yksinkertaistettua Thomaksen mallin muotoa, jota ei siis varsinaisesti voida pitää Thomaksen mallina, kuten osiossa 2.3.2 mainittiin. Lisäksi kuudessa taulukon 2 tutkimuksessa on käytetty virheellistä Bohart-Adamsin mallin muotoa, jossa logaritmin sisällä esiintyy C/C_0 termin $(C/C_0 - 1)$ sijaan (katso osio 2.3.3). Sovittamisessa on sovellettu lineaarista regressiota noin puolessa taulukon tutkimuksista ja epälineaarista puolessa. Tähän sivuhuomautuksena mainittakoon, että Receptoğlu et al. (2018)³⁶ käyttivät lineaarista regressiota Thomaksen ja Yoon-Nelsonin malleille ja epälineaarista regressiota MDR-mallille. Tämä ei välttämättä ole kovin hyvä käytäntö, sillä lineaaristen ja epälineaaristen regressiomallien väliset perustavanlaatuiset erot tekevät eri tavoilla tehtyjen sovitusten keskinäisestä vertailusta riskialtista.

Sovituksen arviointiin on useimmiten käytetty ainoastaan selitysasteen R^2 arvoa, joskin myös muita mittareita esiintyi, kuten esimerkiksi virheen neliösumma [eng. sum of squared error (SSE)], sen keskiarvo [eng. mean squared error (MSE)] ja keskiarvon neliöjuuri [eng. root mean squared error (RMSE)] sekä χ^2 (eng. chi-squared). Näiden yleisten tilastollisten sovituksen hyvyttä kuvaavien mittarien tarkempi käsittely ei ole olennaista tässä yhteydessä, joten niihin voi halutessaan perehtyä muualla kirjallisuudessa.

Kuten taulukosta 2. on selvästi nähtävissä, on logististen mallien usein raportoitu sopivan hyvin tutkittujen systeemien mallintamiseen. Varsinkin, kun malleista on käytetty oikeaa muotoa ja epälineaarista regressiota, ovat kaikki kolme perinteistä logistista mallia (”Thomas, Bohart-Adams, Yoon-Nelson) odotetusti antaneet käytännössä identtiset selitysasteet tai ne ovat poikenneet toisistaan vain marginaalisesti. Esimerkiksi da Rosa Schio et al. (2019)⁴¹ saivat näitä

malleja käyttäen samat R^2 ja SSE arvot ainakin neljän desimaalin tarkkuudella arvojen ollessa 0,9946 ja 0,0103 vastaavasti.

Kahdessa tutkimuksessa^{11,43} käytettiin myös suoraan ainetaseesta tutkitulle systeemille johdettua mallia, lähtien yhtälöistä (20) ja (22). Yleistä analyyttistä ratkaisua, mistä esimerkiksi Thomaksen mallissa on kyse, ei systeemille kuitenkaan pyritty löytämään, vaan ainetaseyhtälöiden ratkaisut etsittiin numeerisin algoritmein käyttäen tutkituille systeemeille soveltuvia oletuksia. Molemmissa tapauksissa ainetaseyhtälöiden pohjalta simuloitujen läpäisykuvaajien raportoitiin sopivan hyvin kokeellisiin tuloksiin, mikä osoittaa, että myös tällainen ainetaseen numeeriseen ratkaisuun perustuva lähestymistapa on sovellettavissa joidenkin todellisten prosessien mallinukseen. Kummassakin tutkitussa systeemissä adsorption voitiin olettaa noudattavan Langmuirin adsorptioisotermiä, mitä kautta yhtälölle (22) saatiin suhteellisen yksinkertainen käyttökelpoinen muoto.

Lopuksi mainittakoon vielä esimerkki mielenkiintoisesta, mutta jokseenkin harvinaisemmasta lähestymistavasta semi-empiiristen mallien käytöstä läpäisykuvaajien mallintamisessa. Hashim ja Chu (2007)⁴⁴ pyrkivät tutkimuksessaan etukäteen luomaan ennusteen läpäisykuvaajasta Thomaksen ja Bohart-Adamsin malleja käyttäen, eivätkä siis vain sovittaneet mallien yhtälöitä kokeelliseen läpäisykuvaajaan. Mallien vaatimat nopeusvakiot k_T ja k_{BA} , sekä Thomaksen mallin vaatimat Langmuirin isotermin parametrit q_m ja b_L määritettiin panoskokeiden avulla. Kun vielä pedin huokoisuus ε_B määritettiin kokeellisesti, oli tiedossa kaikki tarvittavat parametrit, joiden avulla voitiin konstruoida mallien mukaiset ennusteet läpäisykuvaajalle halutulla pedin korkeudella, virtausnopeudella ja adsorbaatin alkukonsentraatiolla. Ennusteiden havaittiin olevan todella hyvin linjassa kokeellisesti määritetyn läpäisykuvaajan kanssa molempien mallien kohdalla, lukuun ottamatta pienehköä poikkeamaa saturaatiopisteen läheisyydessä. Artikkelin myös havainnollistaa erinomaisesti sitä, miten Thomaksen malli redusoituu Bohart-Adamsin mallin muotoon, kun adsorptio on lähes irreversiibeliä.⁴⁴

Taulukko 2. Esimerkkitutkimuksissa käytetyt mallit, regression tyyppi ja sovituksen arviointiin käytetyt mittarit. Systeemille parhaiten soveltuvaksi raportoitu malli(t) tummennettu. Mallin sovittamiseen käytetty laskentaohjelmisto suluissa, jos mainittu.

Viite	$q_{0,exp}$	Sovitetut mallit	Regression tyyppi	Sovituksen arviointi
Abdolali et al. (2017)²¹	kyllä	Thomas^a , Yoon-Nelson, MDR, BDST	epälineaarinen (MATLAB)	R ²
Ahmad & Hameed (2010)⁴²	kyllä	Thomas^a , Yoon-Nelson , Bohart Adams ^b	lineaarinen	R ²
Aksu et al. (2007)³⁷	kyllä	Thomas^a , Yoon-Nelson	lineaarinen	R ²
Auta & Hameed (2014)³⁹	kyllä	Bohart-Adams , Yoon-Nelson	lineaarinen	R ²
de Franco et al. (2018)³⁸	kyllä	Thomas ^a , Bohart-Adams ^b , MDR	epälineaarinen (STATISTICA 13.0)	R ²
Demarchi et al. (2015)²²	kyllä	Thomas^a , Yoon-Nelson, Clark , BDST	epälineaarinen	R ² , X ² , SSE
Dorado et al. (2014)⁴³	kyllä	Thomas ^a , Yoon-Nelson, Bohart-Adams, Clark, Wolborska, MDR, ainetaseyhtälö	epälineaarinen (MATLAB)	SSE
Han et al. (2009)²³	kyllä	Thomas^a , Bohart-Adams ^b , Yoon-Nelson, Clark , BDST	epälineaarinen	R ² , MSE
Hashim & Chu (2007)⁴⁴	kyllä	Thomas , Bohart-Adams	Mallien parametrit määritettiin panoskokeiden tuloksista	-
Hekmatzadeh et al. (2012)¹¹	kyllä	ainetaseyhtälö	epälineaarinen (MATLAB)	R ²
Kapur & Mondal (2015)⁴⁵	kyllä	Thomas^a , Bohart-Adams ^b , Yoon-Nelson	lineaarinen	R ²

- Ei täsmennetty

^a Yksinkertaistettu Thomaksen mallin muoto [yhtälö (29)]

^b Virheellinen Bohart-Adamsin mallin muoto [ks. 2.3.3]

Taulukko 2. (jatkuu)

Viite	$q_{0,exp}$	Sovitettut mallit	Regression tyyppi	Sovituksen arviointi
Senthil Kumar et al. (2015)⁴⁰	ei	Thomas ^a , Bohart-Adams^b , Yoon-Nelson	lineaarinen	R ²
López-Cervantes et al. (2018)²⁴	kyllä	Thomas^a , Bohart-Adams ^b , BDST	lineaarinen	R ²
Nuic et al. (2013)⁴⁶	kyllä	Thomas ^a	lineaarinen	R ²
Recepoğlu et al. (2018)³⁶	kyllä	Thomas ^a , Yoon-Nelson, MDR	lineaarinen ("Thomas", Yoon-Nelson) epälineaarinen (MDR)	MSE
da Rosa Schio et al. (2019)⁴¹	kyllä	Thomas^a , Bohart-Adams , Yoon-Nelson	epälineaarinen (MATLAB)	R ² , SSE
Xavier et al. (2018)¹⁷	kyllä	Thomas, Bohart-Adams	epälineaarinen (MATLAB)	R ² , RMSE
Yang et al. (2015)³⁴	ei	Thomas^a , BDST	lineaarinen	R ² , ε%
Zhang et al. (2019)³⁵	ei	Thomas ^a , Bohart-Adams, Yoon-Nelson, MDR , BDST	epälineaarinen (OriginPro 8.5)	R ² , AIC

- Ei täsmennetty

^a Yksinkertaistettu Thomaksen mallin muoto [yhtälö (29)]

^b Virheellinen Bohart-Adamsin mallin muoto [ks. 2.3.3]

4. YHTEENVETO

Adsorption kinetiikkaa säätelevät monet erilaiset mekanismit, ja adsorptioon liittyvien vuorovaikutusten voimakkuus ja luonne vaihtelevat merkittävästi adsorbentti/adsorbaatti-parista riippuen. Tästä ilmiöiden laajasta kirjosta ja kolonnissa tapahtuvan prosessin dynaamisesta luonteesta johtuen toimivan, puhtaasti teoreettisiin lähtökohtiin perustuvan mallin laatiminen prosessille on useimmissa tapauksissa ainakin erittäin epäkäytännöllistä, ellei suorastaan mahdotonta. Siksi empiiristen ja semi-empiiristen mallien käyttö edelleen varteenotettava vaihtoehto kiintopetikonolonneissa tapahtuvien adsorptioprosessien mallintamisessa. Useissa tapauksissa jo yksinkertaisimmat logistiset mallit ("Thomas", Yoon-Nelson, Bohart-Adams) kykenevät kuvaamaan prosessia riittävällä tarkkuudella. Useimpien mallien kohdalla mallin tuntemattomat parametrit voidaan vaivattomasti määrittää lineaarisen regressioanalyysin avulla, joskin epälineaarinen regressio on ehkä suositeltavampaa kokeellisen virheen korostumisen välttämiseksi. Korkea selitysaste voi periaatteessa kertoa, että mallin sisältämät oletukset ovat mielekkäitä tutkittavalle systeemille. On kuitenkin hyvä muistaa, että useimmissa malleissa prosessin kinetiikkaa kuvataan yksinkertaisten empiiristen nopeuslakien (esim. PSO tai PFO) avulla, jolloin mitään yksityiskohtaisia päätelmiä esimerkiksi adsorption nopeutta rajoittavien aineensiirtoilmiöiden luonteesta ei pidä mennä tekemään pelkän mallin sopivuuden perusteella. Yleisesti voidaan todeta, että kuvatusien tapaisten semi-empiiristen mallien avulla ei kovinkaan syvällistä tai tarkkaa tietoa prosessin taustalla vaikuttavista mikrotason ilmiöistä voida saada.

Kolonnikokeet ovat olennainen uuden adsorbentti/adsorbaatti-systeemin kehittämiseen liittyvä vaihe panoskokeiden ja adsorbentin karakterisoinnin ohella. Tavoitteena on yleensä tutkia eri prosessiparametrien vaikutusta prosessin tehokkuuteen, saada lisätietoa tutkittavan adsorptioprosessin kinetiikasta ja löytää sopiva prosessia kuvaava matemaattinen malli. Valitettavasti aihetta käsittelevään kirjallisuuteen on myös levinnyt huonoja ja jopa suorastaan virheellisiä käytänteitä semi-empiiristen mallien käyttöön liittyen, kuten virheellisen Bohart-Adamsin mallin, ja liialti yksinkertaistetun Thomaksen mallin muodon käyttö. Ilmiöiden taustalla on luultavasti se, että eri lähteistä poimitut yhtälöt on vain sovitettu kokeellisiin tuloksiin kiinnittämättä sen tarkemmin huomiota niiden muotoon tai sisältöön.

Tässä tutkielmassa esiteltyjen semi-empiiristen ja empiiristen mallien käyttö on siis helpoin ja yksinkertaisin tapa päästä kiinni tutkittavan kiintopetikolonnisysteemin läpäisykuvaajan matemaattiseen muotoon. Vaikka mallit ovat yksinkertaisia ja luonteeltaan pitkälti empiirisiä, on kuitenkin tärkeää ymmärtää miksi mallien yhtälöt ovat sen muotoisia kuin ovat, ja tuntea mallien taustalla olevat oletukset sekä niiden malleille asettamat rajoitukset. Tällöin mallien soveltuvuutta tutkittavan systeemin kuvaamiseen pystytään kriittisesti arvioimaan ja mahdolliset, tulosten perusteella tehtävissä olevat johtopäätökset osataan tunnistaa.

5. VIITTEET

1. Barnes G. & Gentle I., *Interfacial science : An introduction*, Oxford University Press, New York, **2011**, 43-220.
2. Worch E., *Adsorption technology in water treatment : Fundamentals, processes, and modeling*, De Gruyter, Berliini, **2012**, 1-189.
3. Sing K. S. W., *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57(4): 603-619.
4. Aksu Z., *Process Biochem.* **2005**, 40(3): 997-1026.
5. Dąbrowski A., *Adv. Colloid. Interfac.* **2001**, 93(1): 135-224.
6. Tan K. L. & Hameed B. H., *J. Taiwan. Inst. Chem. E.* **2017**, 74: 25-48.
7. Liapis A. I., *Proceedings of the 2nd engineering foundation conference on fundamentals of adsorption, may 4-9, 1986, santa barbara, calif*, Engineering Foundation, New York, **1987**, 29-34.
8. Barros M. A. S. D., Arroyo P. A. & Silva E. A. B., *General aspects of aqueous sorption process in fixed beds, teoksessa: Mass transfer - advances in sustainable energy and environment oriented numerical modeling: toim. Nakajima H.* **2013**.
9. Ruthven D. M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley, New York, **1984**, 220-258.
10. Nur T., Shim W. G., Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J., *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2015**, 12(4): 1311-1320.
11. Hekmatzadeh A. A., Karimi-Jashani A., Talebbeydokhti N. & Kløve B., *Desalination* **2012**, 284: 22-31.
12. Hekmatzadeh A. A., Karimi-Jashni A., Talebbeydokhti N. & Kløve B., *Desalination* **2013**, 326: 125-134.
13. Thomas H. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66(10): 1664-1666.
14. Chu K. H., *Chem. Eng. J.* **2020**, 380.
15. Hiester N. K. & Vermeulen T., *Chem. Eng. Prog.* **1952**, 48(10): 505-516.
16. Chu K. H., *J. Hazard. Mater.* **2010**, 177(1-3): 1006-1012.
17. Xavier A. L. P., Adarme O. F. H., Furtado L. M., Ferreira G. M. D., da Silva, L. H. M. et al., *J. Colloid Interf. Sci.* **2018**, 516: 431-445.

18. Bohart G. S. & Adams E. Q., *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42(3): 523-544.
19. Amundson N. R., *J. Phys. Chem.* **1948**, 52(7): 1153-1157.
20. Eckenfelder W. W. Jr, *Industrial water pollution control*, McGraw-Hill, Singapore, **2000**, 431-439.
21. Abdolali A., Ngo H. H., Guo W., Zhou J. L., Zhang J., Liang S. et al., *Bioresour. Technol.* **2017**, 229: 78-87.
22. Demarchi C. A., Debrassi A., Magro J. D., Nedelko N., Ślawska-Waniewska A., Dłużewski P. et al., *Journal of Water Process Engineering* **2015**, 7: 141-152.
23. Han R., Wang Y., Zhao X., Wang Y., Xie F., Cheng J. et al., *Desalination* **2009**, 245(1-3): 284-297.
24. Lopez-Cervantes J., Sánchez-Machado D., Sanchez-Duarte R. & Correa-Murrieta M., *Adsorpt. Sci. Technol.* **2017**, 36(1-2): 215-232.
25. Yoon Y. H., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1984**, 45(8): 509-516.
26. Köse T. E. & Öztürk N., *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152(2): 744-749.
27. Clark R. M., *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21(6): 573-580.
28. Medvidović N. V., Perić J. & Trgo M., *Sep. Sci. Technol.* **2008**, 43(4): 944-959.
29. Cabrera-Lafaurie W. A., Román F. R. & Hernández-Maldonado A. J., *J. Hazard. Mater.* **2015**, 282: 174-182.
30. Batzias F. A. & Sidiaras D. K., *J. Hazard. Mater.* **2004**, 114(1): 167-174.
31. Wolborska A., *Water Research* **1989**, 23(1): 85-91.
32. Wolborska A. & Pustelnik P., *Water Research* **1996**, 30(11): 2643-2650.
33. Yan G., Viraraghavan T. & Chen M., *Adsorpt. Sci. Technol.* **2001**, 19: 25-43.
34. Yang Q., Zhong Y., Li X., Li X., Luo K., Wu X. et al., *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 28: 54-59.
35. Zhang Y., Jin F., Shen Z., Wang F., Lynch R. & Al-Tabbaa A., *Chemosphere* **2019**, 220: 422-431.
36. Receptoğlu Y. K., Kabay N., Ipek I. Y., Arda M., Yüksel M., Yoshizuka K. et al., *Desalination* **2018**, 437: 1-6.

37. Aksu Z., Çağatay Ş. Ş. & Gönen F., *J. Hazard. Mater.* **2007**, 143(1): 362-371.
38. de Franco M. A. E., de Carvalho C. B., Bonetto M. M., de Pelegrini Soares R. & Féris L. A., *J. Clean. Prod.* **2018**, 181: 145-154.
39. Auta M. & Hameed B. H., *Chem. Eng. J.* **2014**, 237: 352-361.
40. Senthil Kumar P., Sai Deepthi A.S.L, Bharani R. & Rakkesh G., *Res. Chem. Intermediat.* **2015**, 41: 8681-8698.
41. da Rosa Schio R., Cruz da Rosa B., Gonçalves Salau N. P., Stoffels Mallmann E. & Dotto G. L., *Chem. Eng. Technol.* **2019**, 42(11): 2434-2442.
42. Ahmad A. A. & Hameed B. H., *J. Hazard. Mater.* **2010**, 175(1): 298-303.
43. Dorado A., Gamisans X., Valderrama C., Solé M. & Lao C., *J. Environ. Sci. Heal. A* **2014**, 49: 179-86.
44. Hashim M. A. & Chu K. H., *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 53(2): 189-197.
45. Kapur M. & Mondal M. K., *Desalin. Water. Treat.* **2015**, 57: 1-12.
46. Nuic I., Trgo M., Peric J. & Vukojevic Medvidovic N., *Clay Miner.* **2015**, 50(1): 91-102.